ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

10. BAND, HEFT 2

MIT 21 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Oktober 1930

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

H. v. Hartel und *M. Polanyi*, Über Atomreaktionen, die mit Trägheit behaftet sind. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 9. 30.)

Günther Briegleb, Die polaren Eigenschaften der (*COOH*)-Gruppe in einigen organischen Fettsäuren und in der Benzoesäure. (Dipolmoment, Assoziation, Löslichkeit und elektrochemisches Verhalten.) (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 9. 30.)

Harald Volkmann, Experimentelle Untersuchungen über die natürliche optische Aktivität von Flüssigkeiten. (Mit 1 Tafel und 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 29. 9. 30.)

Gerhard Herzberg, Zur Bestimmung von Dissoziationswärmen aus Prädissoziationsspektren und die Dissoziationswärme von O_2. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 19. 9. 30.)

W. Seith und *A. H. W. Aten jr.*, Über das Verhalten radioaktiver Beschläge beim Erhitzen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 9. 30.)

Über Austausch von Energie und Elektronen zwischen neutralen Teilchen in der Resonanz bei Stössen zweiter Art[1]).

Von

H. Beutler und W. Eisenschimmel.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 8. 30.)

Findet beim Energieabtausch durch Stoss in einem Atom eine Triplett-Singulett-Interkombination statt und ist im anderen Atom eine ebensolche (neben einem Sprung im gleichen Termsystem) energetisch möglich, so wird die gleichzeitige Interkombination bevorzugt. Dies folgt theoretisch aus quantenmechanischen Erhaltungssätzen E. Wigners und wird an der Stossanregung des *Hg* seitens $(2\,^3P_2)$- und $(2\,^3P_1)$-Krypton nachgewiesen. Die Erhaltung der Multiplizität des Gesamtsystems erfolgt dabei durch Austausch von Elektronen unter Beibehaltung ihrer Spinrichtungen zwischen den beiden neutralen Atomen.

Es werden einige Anwendungen dieses Prozesses gegeben.

Die sensibilisierte Fluorescenz, die G. Cario und J. Franck[2]) aufgefunden haben, bedeutet eine Übertragung von Anregungsenergie zwischen Atomen im Stossprozess. Dieser Vorgang ist dann besonders begünstigt, wenn die Energie im gestossenen Atom möglichst vollständig als Anregungsenergie wieder erscheint, also nur ein verschwindender Bruchteil in Translation verwandelt wird, wie es am deutlichsten aus dem Experiment an der mit *Hg* sensibilisierten Fluorescenz des *Na*-Dampfes hervorgeht[3]). Es tritt dann der Fall der „Resonanz“ der beiden virtuellen Dipolschwingungen der verschiedenen Atome auf, dessen wellenmechanische Berechnung Kallmann und London[4]) gegeben haben.

Aber nicht allein die energetische Lage beider Terme ist ausschlaggebend für die Ausbeute der Übertragung, sondern auch die Natur der Terme besitzt eine erhebliche Bedeutung. Wichtige Fak-

---

[1]) Über die Ergebnisse dieser Arbeit wurde auf der Bunsentagung 1930 berichtet (vgl. Z. Elektrochem.). [2]) G. Cario und J. Franck, Z. Physik **17**, 202. 1923. [3]) H. Beutler und B. Josephy, Z. Physik **53**, 747. 1929. Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. auch die soeben erschienene Arbeit von C. Boeckner, Bur. Standards Journ. Res. **5**, 13. 1930. [4]) H. Kallmann und F. London, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 207. 1929.

toren bilden deren Lebensdauern und deren statistische Gewichte, wie unten gezeigt wird. Weiterhin ist eine Abhängigkeit von den Multiplizitätsverhältnissen in bezug auf Interkombinationen bei den Stossübergängen zu erwarten, wie von E. Wigner[1]) theoretisch abgeleitet wurde. Die experimentelle Untersuchung dieser Beziehungen bildet den Inhalt dieser Arbeit, wobei es notwendig wurde, eine Ableitung für die Druckabhängigkeit der „Resonanzkurve" der sensibilisierten Fluorescenz durchzuführen.

Theorie des Vorgangs.

Aus der Quantenmechanik hat E. Wigner Erhaltungssätze abgeleitet, aus deren einem er für den Termwechsel im Stossprozess fordert, dass die Multiplizität des Gesamtsystems erhalten bleibt. Dies ist so zu verstehen:

Der Zustand eines Elektronensystems (Atoms) kann bekanntlich durch Zerlegung der Gesamtzahl der Elektronen in Gruppen zu je 2 und 1 dargestellt werden[2]), wobei 2 das Symbol für je 2 Elektronen mit gegenseitig abgesättigtem Spin, 1 das Symbol für je 1 Elektron mit freiem Spin bedeuten. Die Anzahl der Einsen vermehrt um 1 gibt den Multiplizitätszustand des betreffenden Elektronensystems an. Für Stossprozesse können nun die Elektronengebäude beider stossenden Teilchen zu einem Gesamtsystem zusammengefasst werden. Nach Wigner ändert sich die Multiplizität dieses Gesamtsystems während des Stossvorgangs nicht.

Auf die sensibilisierte Fluorescenz (und den unten beschriebenen experimentellen Versuch) angewendet bedeutet dies folgendes: Haben wir als stossende Teilchen Krypton im (metastabilen) $2\,^3P_2$-Zustand und Quecksilber im $1\,^1S_0$-Grundzustand, so können wir diese beiden als ein Gesamtsystem ansehen und nach der oben erwähnten Zerlegung darstellen als:

$$\text{a)}\quad \underset{(2\,^3P_2)\text{-}Kr}{2, 2, 2 \cdots 1, 1} \qquad + \qquad \underset{(1\,^1S_0)\text{-}Hg}{2, 2, 2 \cdots 2}$$

Wenn die Energie im Stossprozess vom Krypton auf das Quecksilber übergegangen ist, kann das *Kr* nur im $1\,^1S_0$-Grundzustand sein, dagegen könnte sich das *Hg* der energetischen Resonanz gemäss so-

[1]) E. Wigner, Nachr. Götting. Ges. **1927**, 375. [2]) W. Heisenberg, Z. Physik **41**, 239. 1927.

wohl im $5\,^1D$- als auch im $5\,^3D$-Zustand befinden. Dementsprechend ist zu schreiben:

$$\text{b)}\quad \underset{(1\,^1S_0)\text{-}Kr}{2, 2, 2 \cdots 2} \quad + \quad \underset{(5\,^1D_2)\text{-}Hg}{2, 2, 2 \cdots 2}$$

$$\text{c)}\quad \underset{(1\,^1S_0)\text{-}Kr}{2, 2, 2 \cdots 2} \quad + \quad \underset{(5\,^3D_n)\text{-}Hg}{2, 2, 2 \cdots 1, 1}$$

Nach WIGNERS Erwägung soll nun c) gegenüber b) bevorzugt sein, da es in der Multiplizität mit a) übereinstimmt. D. h.: eine Interkombination im Krypton hat bevorzugt auch eine solche im Quecksilber zur Folge.

Möglichkeit des experimentellen Nachweises.

Die Experimentaluntersuchung wird somit vor die Aufgabe gestellt, die Anregungsintensitäten, die in den beiden verschiedenen Multiplettsystemen erscheinen, miteinander zu vergleichen.

Die Durchmusterung der über die sensibilisierte Fluorescenz vorliegenden Beobachtungen in bezug auf diesen Effekt, bzw. auf die Möglichkeit, durch weitere Verfolgung der bereits untersuchten Systeme den Beweis zu führen, ergibt folgendes Bild:

Sind zwei Termsysteme eines Atoms bekannt (wie z. B. Singulett- und Triplettsystem), so ist es zum Nachweis der WIGNERschen Beziehung notwendig, dass in beiden Systemen Terme in gleich günstiger Resonanzlage zur Energie des stossenden Atoms vorliegen. Diese Bedingung ist z. B. für *Zn* und *Cd* bei Stössen mit angeregtem *Hg* nicht erfüllt.

Eine weitere Einschränkung erfährt die Auswahl geeigneter Elemente durch die Forderung der Eindeutigkeit der Zerlegung des Gesamtsystems. Darunter ist folgendes zu verstehen: Ein Singulett- und ein Dublettsystem ergeben zusammengefügt ein Dublett als Gesamtsystem. Ein Triplett und ein Dublett können Dublett (Triplett) oder Quartett als Gesamtsystem ergeben, da infolge der gegenseitigen Lage der Spins eine Absättigung eintreten kann. Ein Dublett als Gesamtsystem kann also sowohl aus dem Singulett als auch aus dem Triplett plus Dublett zustande kommen, und infolgedessen wird es — einmal gebildet — auch auf jedem dieser beiden Wege zerfallen können. Für das Experiment ergibt sich daraus, dass die Dublettsysteme *Na*, *K*, *Ag*, *In* ungeeignet sind und ebenso *Pb*, *Bi* und andere zur Beobachtung der sensibilisierten Fluorescenz herangezogene Elemente.

Eindeutig ist nur der Fall des Stosses eines Singulettsystems auf ein Triplettsystem; diese beiden Systeme müssen wieder erscheinen, wenn auch unter Wechsel der materiellen Träger. Beim Stoss zweier Singulettsysteme aufeinander können die gleichen oder zwei Triplettsysteme resultieren.

Der Stoss zweier metastabiler *Hg*-Atome aufeinander ergibt den Prozess der „Energieanreicherung" in einem *Hg*-Atom, während das andere in den Singulettgrundzustand zurückgeht. Zwei Triplettsysteme begegnen sich also, ein Singulettsystem (Grundzustand) fliegt davon. Das andere energiereiche *Hg*-Atom wurde sowohl im Triplettzustand[1]) als auch im Singulettzustand[2]) aufgefunden in Übereinstimmung mit diesen Ableitungen, da durch den Richtungsfaktor der beiden Triplettatome vor dem Stoss das Gesamtsystem Triplett oder Singulett sein kann.

Nur einen scheinbaren Widerspruch zu dem Erhaltungssatz bilden die Lyman-Banden. Bei ihrer Anregung im Wasserstoff[3]) durch Argon im Triplettsystem erscheint allerdings ein Singuletterm[4]) des Wasserstoffs infolge des Stossübergangs der Energie. Aber der Triplettzustand in H_2 besitzt keinen optischen Übergang zum Grundzustand, und deshalb ist ein Vergleich der Anregung beider Termsysteme nicht möglich.

Neue Versuche.

Es war zu erwarten, dass der Nachweis des von der Theorie geforderten Verhaltens an der durch Quecksilber sensibilisierten Fluorescenz des Bariums infolge der günstigen Resonanzbeziehungen im Termschema zu erbringen wäre. Die Experimente misslangen aber, da Bariumdampf beim erforderlichen Druck (10^{-2} mm) innerhalb weniger Minuten die Quarzgefässe so stark angreift, dass sie für 2537 Å völlig undurchlässig werden. Auch Calcium und Strontium, deren Terme schon weniger günstig liegen, zeigen die gleiche Reaktionsfähigkeit.

Leider ist damit die Möglichkeit, mittels sensibilisierter Fluorescenz den Nachweis zu führen, erschöpft, da Quarzgefässe den Bereich der Einstrahlung nach der ultravioletten Seite begrenzen und keine anderen Elemente vorhanden sind, die in diesem Bereich (< 7 Volt) Terme hoher Gliednummern im Singulett- und Triplettsystem auf-

[1]) H. Beutler und B. Josephy, Z. physikal. Ch. **139**, 482. 1928. [2]) H. Beutler und E. Rabinowitsch, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 233. 1929. [3]) H. Beutler, Z. Physik **50**, 581. 1928. [4]) O. W. Richardson und P. M. Davidson, Pr. Roy. Soc. **125**, 23. 1929. W. Finkelnburg, Z. Physik **62**, 624. 1930.

weisen. Leider musste deshalb auf die sauberen Anregungsbedingungen verzichtet werden, welche die sensibilisierte Fluorescenz gewährt: es wurde in einer Gasentladung gearbeitet. Auch in solchen ist die Wirkung von Stössen zweiter Art gut erkennbar, wie aus der Anregung der Lyman-Banden[1]), der *Hg-Na*-Fluorescenz[2]), der Funkenspektren des *Mg, Zn*[3]) und des *Hg*[4]) hervorgeht.

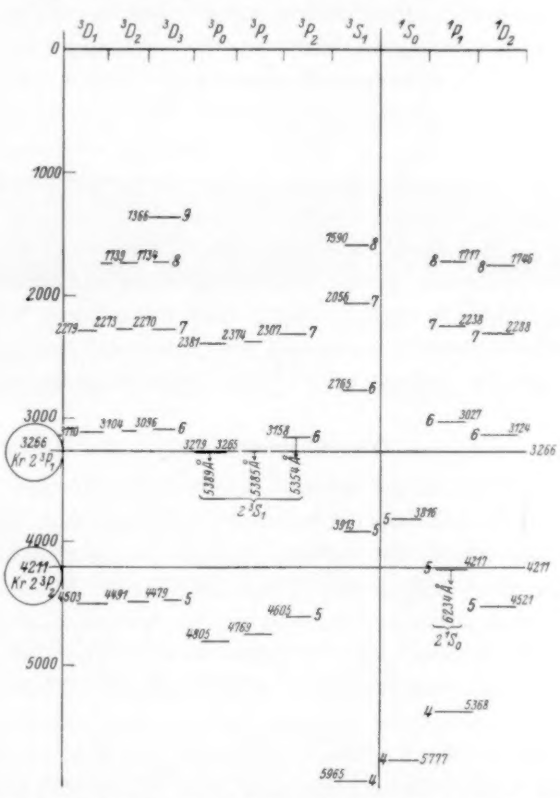


Fig. 1. Schema der hohen Terme des Quecksilbers mit den Resonanzlagen des $(2\,^3P_2)$- und $(2\,^3P_1)$-Kryptons.

Besonders günstig für unseren Zweck liegen die Termschemata von *Kr* und *Hg* zueinander, wie aus der Fig. 1 ersichtlich ist. Unterhalb der Seriengrenze des Quecksilbers liegen im Krypton nur zwei

[1]) E. E. Witmer, Pr. Nat. Acad. Washington **12**, 238. 1926. [2]) H. Beutler und B. Josephy, Naturw. **15**, 540. 1926. [3]) R. Frerichs, Ann. Physik **85**, 362. 1928. [4]) J. Stark, Ann. Physik **86**, 541. 1928.

Tripletterme ($2\,{}^3P_2$ und $2\,{}^3P_1$), deren Lage kürzlich von F. W. Meggers, T. L. de Bruin und C. J. Humphries[1]) sehr genau bestimmt wurde.

Aus der Figur ist ersichtlich, dass der metastabile Term $2\,{}^3P_2$ ($s_5 = 32943{\cdot}47$) des Kryptons, der die Stossanregung infolge seiner hohen Lebensdauer am meisten begünstigt, in einer Resonanzschärfe von 38 Millivolt zu $5\,{}^3D_3$ und von 33 Millivolt zu $5\,{}^1D_2$ gelegen ist. Die Anregung des Terms $5\,{}^1P_1$, die zur Beobachtung einer intensiven Linie bei 6234 Å führt, kann unberücksichtigt bleiben. Denn obgleich $5\,{}^1P_1$ infolge ausgezeichneter energetischer Resonanz und des starken Dipols $1\,{}^1S_0 \rightarrow 5\,{}^1P_1$ dem $(2\,{}^3P_2)$-Kr viel Energie entzieht, bewirkt er nur eine Herabsetzung der Konzentration dieser metastabilen Atome ohne eine Änderung des Intensitätsverhältnisses in der Anregung $5\,{}^3D : 5\,{}^1D$, das uns hier allein interessiert. Ferner bewirken die instabilen $(2\,{}^3P_1)$-Kr-Atome eine bevorzugte Anregung des Hg zum $6\,{}^3D_n$- (19 Millivolt Energiedifferenz) und $6\,{}^1D_2$-Term (17 Millivolt), deren Verhältnis ebenfalls bestimmt wird, ohne die Anregung des hier in bester Resonanz stehenden $6\,{}^3P_n$ in Betracht zu ziehen.

Versuchsanordnung.

In einem Entladungsrohr mit Aluminiumelektroden wurde bei etwa 3 mm He-Druck eine Gleichstromentladung von einigen Milliampere erzeugt. Dem He war Hg-Dampf vom Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur beigemengt; das Licht der Entladung wurde mittels einer Quarzlinse auf den Spalt eines Quarzspektrographen geworfen. Das Spektrum zeigt die Linien des He und des Hg, es wird auf jede Platte als Vergleichswert aufgenommen. Wird nun zu dem Gasgemenge noch weiterhin Krypton in Drucken von 0·004 bis 0·6 mm zugesetzt, so treten die He-Linien gegenüber den Kryptonlinien immer mehr zurück. Ausserdem zeigt sich eine Verstärkung gewisser Quecksilberlinien, und zwar derer, die nach dem Termschema in Energieresonanz zum metastabilen (bzw. zum instabilen) Krypton stehen, während die anderen Quecksilberlinien derselben Serien ihre Intensität nicht verändern. Fig. 2 zeigt eine solche Spektralaufnahme: Die eine Hälfte a) wurde mit der Entladung $He + Hg$ gewonnen, die andere b) bei weiterem Zusatz von 0·1 mm Krypton.

[1]) W. F. Meggers, T. L. de Bruin und C. J. Humphreys, Bur. Stand. J. Res. 3, 129. 1929.

Die Ausgangsterme der verstärkten Linien sind angegeben, sie stehen in Übereinstimmung mit dem Termschema Fig. 1.

Um ein quantitatives Mass der Verstärkung infolge der Stossübertragung der Energie zu erhalten, wurden Aufnahmen mittels eines Stufenfilters nach der Methode von DORGELO durchgeführt. Ein fünfstufiges Filter (Zeiss) erlaubt eine Schwächung bis 1:5; wir photographierten auf die gleiche Platte je drei Spektren von $He + Hg$ und von $He + Hg + Kr$, deren Belichtungszeiten sich wie 1:5:25 verhielten und gewannen so Intensitätsmarken, die auch für Linien sehr verschiedener Intensität einige Schwärzungsflächen im gut geeigneten Teil der Schwärzungskurve aufwiesen. Die Beleuchtungsstärken variierten zwischen 1:125 (1:25 Zeitfaktor, 1:5 Stufenfilter). Es wurde jedesmal aus dieser Reihe von 15 Spektren eine Vergleichsschwärzung markiert, deren Bezug auf die zugehörige Belichtungsstärke die Linienintensität ergab.

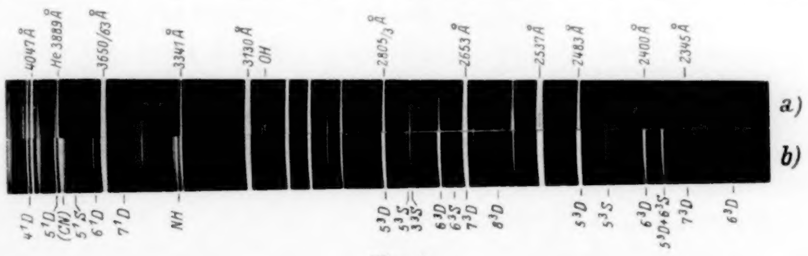


Fig. 2.

a) Entladung in Helium + Quecksilber. b) Mit weiterem Zusatz von 0·1 mm *Kr*.

Dies wurde für alle interessierenden Linien durchgeführt. Die Genauigkeit der so gefundenen Intensitäten schätzen wir auf 30%.

Ergebnisse.

Besonders interessieren uns die Werte der zusätzlichen Intensität, die manche *Hg*-Linien infolge der Kryptonzugabe erfahren; diese werden durch Subtraktion der beiden Intensitäten (mit und ohne Krypton) auf der gleichen Platte erhalten.

In der nachstehenden Tabelle sind diese Verstärkungen der Linien für verschiedene Kryptondrucke aufgetragen.

Es ist aus der Tabelle ersichtlich, dass die beiden vom Term $5\,^3D$ ausgehenden Linien 2805/03 und 2483 Å einen anderen Intensitätsverlauf in Abhängigkeit vom Druck aufweisen, als die Linie 3906 Å vom Term $5\,^1D$. Beim höchsten angewendeten *Kr*-Druck zeigen beide

Wellenlänge	Linie	Intensitätszuwachs bei Zugabe von Krypton in Millimetern						
		0·004	0·012	0·035	0·085	0·13	0·17	0·58
3906 Å	$5\,^1D$ → $2\,^1P_1$	0	25	25	50	50	60	50
3802 „	$5\,^1S$ → $2\,^1P_1$	0	3	10	2	7	5	2
3704 „	$6\,^1D$ → $2\,^1P_1$	5	10	25	15	20	10	5
2805/3 „	$5\,^3D$ → $2\,^3P_2$	25	75	250	375	300	300	50
2760 „	$5\,^3S$ → $2\,^3P_2$	5	10	30	6	21	15	15
2699 „	$6\,^3D$ → $2\,^3P_2$	25	35	50	80	105	200	50
2675 „	$6\,^3S$ → $2\,^3P_2$	2	4	5	3	3	4	10
2640 „	$7\,^3D$ → $2\,^3P_2$	5	10	25	10	10	5	5
2483 „	$5\,^3D$ → $2\,^3P_1$	40	40	200	300	225	250	50
2447 „	$5\,^3S$ → $2\,^3P_1$	2	2	10	20	12	20	10
2400 „	$6\,^3D$ → $2\,^3P_1$	10	0	50	75	85	50	25

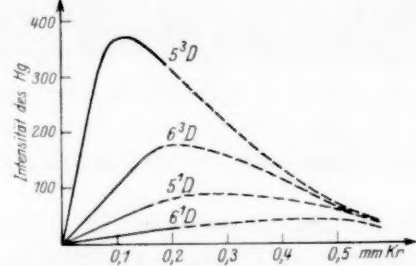


Fig. 3. Intensitätsverlauf der Quecksilberemission in Abhängigkeit vom *Kr*-Druck.

gleiche Intensität. Dieser Wert wird aber von beiden in ganz verschiedener Weise der Druckfunktion erreicht: vom $5\,^1D_2$-Term in stetigem flachen Anstieg vom $p_{Kr} = 0$ anwachsend, dagegen vom $5\,^3D$-Term auf dem Weg über steilen Anstieg bei sehr geringen *Kr*-Drucken und Abfall nach einem beträchtlichen Maximum (vgl. Fig. 3).

Auswertung der Ergebnisse.

Diese verschiedene Druckabhängigkeit der Termanregung ergibt ein Beweismittel für das Vorliegen der Stossübertragung als wirksamen Prozess in unserer Versuchsanordnung. In der Entladung könnte nämlich eine Verstärkung der Quecksilberterme, die dicht unter der niedrigsten Anregungsstufe des zugesetzten *Kr* liegen, auch dadurch zustande kommen, dass eine Anreicherung der Elektronen bei dieser spezifischen Voltgeschwindigkeit stattfindet, und dass diese dann eine selektive Anregung jener *Hg*-Terme bewirken. Ein solcher Prozess wäre um so stärker zu erwarten, je höher die Konzentration des zugesetzten *Kr* gewählt wird. Das Verhalten, das für den $5\,^3D$-Term

aufgefunden wird, ist aber unvereinbar mit diesem Anregungsmechanismus, denn bei mittleren *Kr*-Drucken (über 0·1 mm) findet eine Abnahme seiner Anregung statt. Ausserdem zeigt sich nach der Tabelle für geringe *Kr*-Drucke (bis 0·1 mm) eine starke Bevorzugung der Anregung des $5\,^3D$-Terms gegenüber $5\,^1D$, um mehr als eine Zehnerpotenz. Die Anregung durch Elektronenstoss hat aber in allen Untersuchungen stets höhere Ausbeuten für Kombinationen im gleichen Termsystem ($1\,^1S_0 \rightarrow 5\,^1D$) als für Interkombinationen ($1\,^1S_0 \rightarrow 5\,^3D$) ergeben, so dass diese Erklärungsweise unzulänglich ist.

Die Annahme der Anregung des Quecksilbers als Folge von Stössen zweiter Art kann die Druckabhängigkeit deuten. Diese erweist sich als Wirkung des Vorgangs der Übertragung der Energie der hohen *Hg*-Terme auf normales Krypton, sobald dessen Konzentration eine Stosszahl auf das *Hg* in der Grössenordnung der Lebensdauer seiner Anregungszustände bedingt. Bei höheren *Kr*-Drucken tritt also zu dem Vorgang der Abgabe der Anregungsenergie des angeregten *Kr* an das normale *Hg* der inverse Prozess der Abgabe der Energie angeregter *Hg*-Atome an das Krypton im Grundzustand. Die Drucke, bei denen ein Prozess in einer der beiden Richtungen sich bemerkbar macht, sind abhängig von den Lebensdauern der angeregten Atome. Denn ein metastabiles *Kr*-Atom hat etwa 10^{-5} Sekunden Zeit, ein normales *Hg*-Atom anzuregen, dagegen verliert ein hochangeregtes *Hg*-Atom die Fähigkeit auf normales *Kr* einzuwirken, nach etwa 10^{-8} Sekunden, seiner natürlichen Lebensdauer.

Die rechnerische Behandlung dieser „Rückwirkung" geht von der Stern-Volmerschen Formel[1]) aus und erweitert diese für den Übertragungsprozess in beiden Richtungen. Ferner wird die Möglichkeit berücksichtigt, dass in einem Atom (*Hg*) verschiedene Terme mit verschiedenen Übertragungsquerschnitten (Faktoren b der Stern-Volmerschen Formel) die Energie des primär und nach „Rückprozessen" angeregten *Kr* aufnehmen können. Die allgemeine Formel nimmt dann die Gestalt[2]) an:

$$F_n = J_0 \frac{b_n p}{(1 + b'_n p') \cdot \left(1 + \frac{b_1 p}{1 + b'_1 p'} + \frac{b_2 p}{1 + b'_2 p'} + \frac{b_3 p}{1 + b'_3 p'} + \cdots\right)},$$

worin bedeuten:

F_n = die Emissionsintensität des *Hg*-Terms n,
J_0 = die primäre Anregung des *Kr*,
b_n = den reziproken Halbwertsdruck des *Hg* für die Aufnahme der Energie vom *Kr* zum *Hg*-Term n,

[1]) O. Stern und M. Volmer, Physikal. Z. **20**, 183. 1919. [2]) Die Ableitung wird demnächst erscheinen.

b'_n = den reziproken Halbwertsdruck des *Kr* für die Aufnahme der Energie vom *Hg*-Term *n*,
p = den Druck des *Hg*,
p' = den Druck des *Kr*.
1, 2, 3 .. n = die verschiedenen *Hg*-Terme,

In einer graphischen Darstellung werten wir die Formel rechnerisch aus, indem wir p_{Hg} zu 0·001 mm konstant halten und Aufnahmeterme willkürlich zu b = 200, 100, 50, 20, 10 und identischem b' annehmen; p_{Kr} wird variiert zu p' = 0, 0·005, 0·01, 0·02, 0·05, 0·1, 1·0 mm. Die Emissionsintensitäten F_n für jeden dieser Drucke werden durch Kurven verbunden, wie in der Fig. 4 ausgeführt ist. Die Terme des *Hg* werden in Abständen $\frac{1}{b}$ von der Resonanzstelle aus abgetragen, wodurch ihre Folge auf der Abszisse sich nach der Energie ordnet.

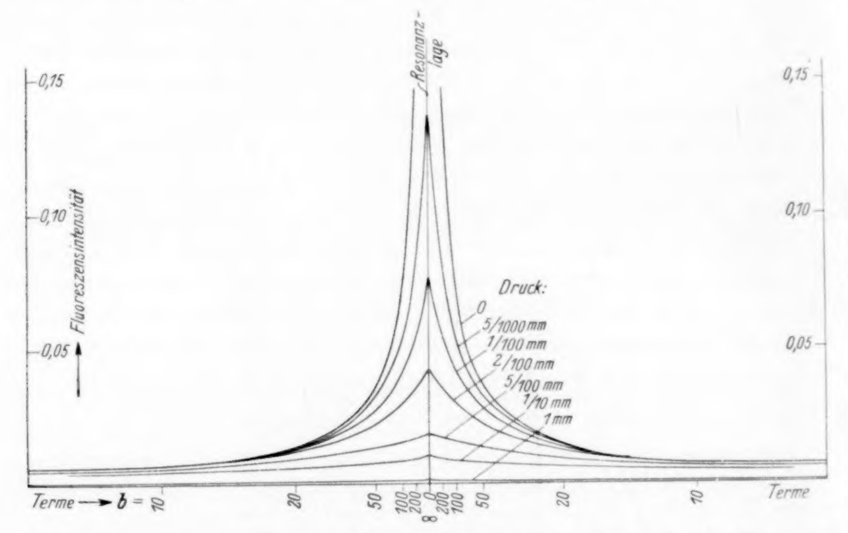


Fig. 4. Fluorescenzintensität verschiedener Terme bei der Atomart II in Abhängigkeit vom Gasdruck der Atomart I (Primäranregung von I konstant).

Aus Fig. 4 ist erkenntlich, dass die Bevorzugung der Terme guter Resonanz bei wachsendem Druck aufgehoben wird, während Terme schlechter Resonanz ihre geringe Emissionsintensität beibehalten. Alle Terme streben mit wachsendem Druck dem gleichen Endwert der Emission zu, der einer natürlichen Intensitätsverteilung infolge der statistischen Gewichte und der Übergangswahrscheinlichkeit entspricht.

Das Verhalten der Emissionsintensität unter diesen Voraussetzungen ist so spezifisch, dass man aus seinem Nachweis auf die Stossanregung als wirksamen Mechanismus schliessen kann. Auf die Werte der Tabelle angewendet lässt sich schliessen:

1. Der $5\,{}^3D$- und der $6\,{}^3D$-Term werden wesentlich durch Stossprozesse angeregt.

2. Der $5\,{}^3D$-Term wird mit grösserer Ausbeute angeregt als $5\,{}^1D$, ebenso $6\,{}^3D$ stärker als $6\,{}^1D$.

Um ein quantitatives Mass der Stossausbeute zu gewinnen, empfiehlt es sich nicht, die Kurvenschar der Fig. 4 auszuwerten, da die Lebensdauern der $2\,{}^3P_2$- und $2\,{}^3P_1$-*Kr*-Atome unter den Versuchsbedingungen unbekannt sind. Wir gehen vielmehr folgendermassen vor: Die Intensität der *Hg*-Terme ist im Bereich kleiner Kryptondrucke diesen direkt proportional, da die Anregung des *Kr* dessen Konzentration proportional ist, und die Stosszahl des *Hg* auf angeregte *Kr*-Atome bei festgehaltenem *Hg*-Druck konstant bleibt. Das Verhältnis, in dem dieses stossende *Hg* zu $5\,{}^3D_n$- und $5\,{}^1D_2$- bzw. zu $6\,{}^3D_n$- und $6\,{}^1D_2$-Termen erregt wird, ist aus dem Verhältnis der Neigungswinkel der Geraden zu erkennen, die die Werte der Emissionsintensitäten der Terme bei kleinen *Kr*-Drucken verbinden (Fig. 3).

Um von diesen Emissionsintensitäten zu der Häufigkeit der Anregungen zu gelangen, sind einige Rechnungen notwendig. Zunächst ist die Farbenempfindlichkeit der Platte zu berücksichtigen, die für 3906 Å zu dreimal grösser als für 2805 Å und für 3704 Å zum dreifachen Betrag von 2699 Å bestimmt wurde[1]). Weiterhin werden die Tripletterme wegen der statistischen Gewichte dreimal stärker angeregt als die Singuletterme. Ausserdem ist noch zu berücksichtigen, dass der einen Kombination (Grobstruktur) des $5\,{}^1D_2$ (oder $6\,{}^1D_2$) zum $2\,{}^1P_1$-Term die Kombinationen $5\,{}^3D_n$ bzw. ($6\,{}^3D_n$) zu $2\,{}^3P_0$, $2\,{}^3P_1$ und $2\,{}^3P_2$ im Triplettsystem entsprechen. Nehmen wir an, dass die Gesamtübergangswahrscheinlichkeiten dieser beiden Kombinationen gleich sind. Dann erscheint in der Linie 3906 Å (3704 Å) der gesamte Zerfall $5\,{}^1D_2 \rightarrow 2\,{}^1P_1$, dagegen in 2805 Å (bzw. 2699 Å) nur $^5/_9$ von $5\,{}^3D_{1,2,3} \rightarrow 2\,{}^3P_{0,1,2}$ (bzw. $6\,{}^3D_{1,2,3} \rightarrow 2\,{}^3P_{0,1,2}$), gemäss der Burger-Dorgeloschen Summenregel[2]) wegen der statistischen Gewichte 1, 3, 5 des ^3P-Zustands, von dem wir in genannten Linien nur $^3P_2$ beobachten.

---

[1]) Hierzu wurde auf dem gleichen Plattenmaterial eine Serie Aufnahmen einer *Hg*-Bogenlampe mit Stufenfilter und einem Farbfilter von Chlorgas (bekannten Absorptionsvermögens) durchgeführt und photometriert. Die Emissionsintensitäten der *Hg*-Bogenlampe entnahmen wir der Arbeit von L. Reeve (J. physical Chem. **29**, 39. 1925, vgl. auch F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, S. 292. Leipzig 1927), der galvanometrisch eine ähnlich belastete Lampe mass. [2]) H. C. Burger und H. B. Dorgelo, Z. Physik **23**, 258. 1924.

Diese Beziehungen ergeben:

Verhältnis der aus den Schwärzungen bestimmten Emissionsintensitäten:

$$J_{2805/03} : J_{3906} = 12 \text{ bis } 20$$

$$J_{2699} : J_{3704} = 3 \text{ bis } 6.$$

Verhältnis der Plattenempfindlichkeiten:

$$P_{2805} : P_{3906} = 1:3; \; P_{2699} : P_{3704} = 1:3.$$

Verhältnis der statistischen Gewichte:

$$G_{n\,^3D} : G_{n\,^1D} = 3:1.$$

Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeit:

$$A^{2\,^3P_2}_{n\,^3D_{1,2,3}} : A^{2\,^1P_1}_{n\,^1D_2} = {}^5/_9 : 1.$$

Insgesamt wird daraus die Anregungshäufigkeit im Stoss berechnet zu:

$$\frac{S_{2805}}{S_{3906}} = \frac{J_{2805} \cdot P_{3906} \cdot G_{n\,^1D_2} \cdot A^{2\,^1P_1}_{n\,^1D_2}}{J_{3906} \cdot P_{2805} \cdot G_{n\,^3D_n} \cdot A^{2\,^3P_2}_{n\,^3D_{1,2,3}}}$$

$$S_{2805} : S_{3906} = 20 \text{ bis } 35$$

und entsprechend $$S_{2669} : S_{3704} = 2 \text{ bis } 4.$$

Das Ergebnis der Experimente lässt also auf eine Bevorzugung der Triplettanregung für den Term $5\,^3D$ im 20- bis 35fachen Betrag der Singulettanregung, für $6\,^3D$ im Betrag von 2 bis 4 schliessen, wenn das *Hg* durch den Übergang Triplett—Singulett des Stosspartners angeregt wird. Damit ist der Wignersche Erhaltungssatz experimentell gestützt.

Es sei noch erwähnt, dass statt Helium auch Neon als Füllgas bei der Entladung angewendet wurde, und dass sich dann das gleiche Bild ergab.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Alle Theorien der energetischen Anregung infolge von Stössen, sowohl die Bornsche der Elektronenstossanregung als auch die Kallmann-Londonsche Theorie der Energieübertragung bei Stossprozessen zwischen Atomen, ergeben als erste Näherung, dass die Anregungswahrscheinlichkeiten den sogenannten Schrödingerschen Dipolen proportional sind, die den Termübergängen entsprechen. In diesen Arbeiten ist betont, dass bei Zusammenstössen auf relativ kleinen Abstand zusätzliche Kräfte eine erhebliche, sogar überragende Rolle spielen können. Der Wignersche Erhaltungssatz sagt ganz allgemein aus, dass bei verschwindender magnetischer Wechselwirkung der Elektronen untereinander nur Übergänge stattfinden können, bei

denen die Multiplizität des Gesamtsystems erhalten bleibt. Bei den hier untersuchten Atomen erfolgen (*Kr* und *Hg*) Triplett-Singulettübergänge unter Ausstrahlung, die eine spontane Multiplizitätsänderung bedeuten. Dies beruht auf der magnetischen Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Rumpf. Wenden wir den Wignerschen Satz auf den Elektronenstoss an, so können von einem $^1S_0$-Grundzustand aus im Atom sowohl Triplett- als Singuletterme angeregt werden, denn die Multiplizität des Gesamtsystems braucht sich auch dann nicht zu ändern, wenn ein Tripletterm entsteht. Es findet dann sozusagen, da wir von der Spinkoppelung absehen können, ein Austausch zwischen freiem Elektron und Atomelektron statt. Auf Grund eines solchen Austausches kann die Multiplizität des Gesamtsystems gewahrt bleiben unter Beibehaltung der Spinrichtungen aller Elektronen.

Die Experimente über Elektronenstösse ergeben aber, dass die Tripletterme weniger häufig angeregt werden als die Singulettzustände[1]). Dies kann nicht aus dem Wignerschen Satz erklärt werden. Wir vermuten, dass die Ausbeute solcher Anregungsstösse wesentlich nach der Grösse des Dipolmoments des Übergangs erfolgt. Dieses ist klein für Interkombinationen; ein Elektronenaustausch des freien gegen ein Atomelektron scheint infolge der kurzen Passagezeit in grösserem Abstand nur selten aufzutreten.

Im Gegensatz hierzu stehen die Ergebnisse unserer Versuche über den Zusammenstoss zweier Atome. Auch hier kann die Multiplizität des Gesamtsystems nur dadurch erhalten bleiben, dass beim Stoss ein Elektronenaustausch zwischen *Kr* und *Hg* stattfindet. Die experimentell festgestellte Tatsache, dass diejenigen Übergänge sogar bevorzugt sind, bei denen Interkombination im *Hg* auftritt, beweist, dass der Anregungsprozess während eines solchen Zusammenstosses nicht auf einer Dipolwechselwirkung beruhen kann; denn dann müssten (wie oben ausgeführt) die Interkombinationen seltener sein als die Kombinationen im Singulettsystem. Gemäss den Beobachtungen ist also im wesentlichen ein Elektronenaustausch wirksam. Ein Grund dafür ist hier darin zu erblicken, dass die Passagezeit zweier Atome viel länger ist (als beim Elektronenstoss), und dass jetzt eine Wechselwirkung zweier neutraler Teilchen vorliegt gegenüber der früheren Wirkung einer Ladung auf ein neutrales Atom.

---

[1]) Z. B. Castle W. Foard, Physic. Rev. **35**, 1187. 1930.

Die Einzelheiten der oben am *Kr-Hg*-Stoss beschriebenen Beobachtungen stützen diese Überlegungen. Wir hatten gefunden, dass bei Energielieferung durch das metastabile $(2\,^3P_2)$-*Kr* die Bevorzugung der Interkombination im *Hg* um den Faktor etwa 30, beim instabilen $(2\,^3P_1)$-*Kr* nur um den Faktor etwa 3 erfolgt. Die Verschiedenheit findet ihre Erklärung darin, dass im letzteren Falle schon eine Annäherung an die beim Elektronenstoss ausgeführten Überlegungen vorliegt. Denn der Term $(2\,^3P_1)$-*Kr* besitzt schon einen Dipol des Übergangs zum Grundzustand, und ferner gestattet die Resonanzschärfe von 17 bzw. 19 Millivolt einen grösseren Übertragungsquerschnitt. Hingegen war beim $(2\,^3P_2)$-*Kr* kein Dipolmoment wirksam und die geringere Resonanz von 33 bzw. 38 Millivolt erforderte grössere Annäherung der Atome. Erst in solcher Nähe werden die mit hoher Potenz der Entfernung abfallenden Kräfte des Elektronenaustauschs wesentlich wirksam.

Anwendung der Interkombinationsbeziehung.

a) Anregung durch Elektronenstoss.

Die Anregung von Atomen durch Elektronenstoss erfolgt, wie oben erwähnt, im wesentlichen nach Massgabe des Dipolmoments des betreffenden Übergangs. Interkombinationen sind deshalb gegenüber den Kombinationen im gleichen Multiplettsystem benachteiligt, wie die Messungen ergeben. Die Beobachtungen zeigen aber eine weitere Verschiedenheit in der Anregung beider Termsysteme in bezug auf die Ausbeute als Funktion der Elektronengeschwindigkeit. Aus den Beobachtungen von W. Schaffernicht[1]) und von Castle W. Foard[2]) folgt für das *Hg*, dass die Anregungsausbeute bei Steigerung der Elektronengeschwindigkeit über die Anregungsenergie für die Singulettterme einen stetigen steilen Anstieg (bis zu einem breiten Maximum bei etwa 50 Volt) zeigt, dagegen für die Tripletterme nach weniger steilem Anstieg ein schmales Maximum wenige Volt über der Anregungsenergie durchläuft und dann schnell zu kleinen Werten absinkt.

Dieses Verhalten deutet auf das Vorliegen eines Elektronenaustausches hin. Die Anregung des *Hg* zu einem Tripletterm erfolgt dann durch Austausch des stossenden Elektrons gegen ein gebundenes

[1]) W. Schaffernicht, Z. Physik **62**, 106. 1930. [2]) Castle W. Foard, Physic. Rev. **35**, 1187. 1930.

s-Elektron mit antiparallelem Spin; so bleibt die Multiplizität des Gesamtsystems nach dem WIGNERschen Satze erhalten. Dem Elektronenaustausch entspricht eine Frequenz, die sich bei schneller Passage nicht mehr ausbilden kann. Der Abfall der Anregungsausbeute dicht hinter der erforderlichen Spannung kann so erklärt werden, da er für die Singulett-Triplett-Interkombinationen charakteristisch ist.

b) Dissoziation von Molekülen.

Eine weitere Anwendung der experimentell nachgewiesenen Beziehung ergibt sich für die Anregung von Molekülen. Es ist nunmehr möglich, durch geeignete Wahl eines angeregten Atoms, in einem Molekül einen Singulett- bzw. Triplettzustand mittels Stossübertragung bevorzugt herzustellen. Eine besondere Bedeutung haben diejenigen Zustände für die Chemie, die einer Abstossung beider Atome zuzuordnen sind, wie z. B. der Grundzustand des Triplettsystems im Wasserstoff, also eine Dissoziation des Moleküls bedeuten.

Der Stoss von Elektronen auf H_2 kann infolge eines Elektronenaustausches auch den Term $^3\Sigma$ (allerdings nur schwach wegen des verschwindenden Dipolmoments) anregen. Da während der kurzen Passagezeit des Elektrons die Lage der H-Kerne im Molekül sich kaum ändern kann, wird der Tripletterm erst über 8 Volt erreicht.

Anders wirkt der Stoss von Atomen, wie zuerst KAPLAN[1]) betonte, da die Stossdauer mit der Frequenz der Molekülschwingung vergleichbar wird. Stösst ein $(2\,^3P_1)$-Hg-Atom auf H_2, so findet im Abstand von 5·2 Å schon eine Einwirkung statt, die die Trennung des H_2 zur Folge hat[2]). Wahrscheinlich ist dann schon eine Attraktionskraft infolge der Wechselwirkung der inneren Elektronenbewegung wirksam, wie sie F. LONDON[3]) entwickelt hat, d. h. es besteht eine Dispersionswirkung im H_2 für die kurzperiodische Frequenz im angeregten Hg, die eine Anziehung beider Teilchen in der Grössenordnung der thermischen Energie hervorruft. In grösserer Nähe werden dann die Resonanzkräfte infolge der Gleichheit der Elektronen beträchtlich, die zum Austausch eines Elektrons und damit zur Dissoziation des H_2 beim Übergang des Hg in den Grundzustand führen werden. Die Multiplizität des Gesamtsystems war vor dem Stoss:

---

1) J. KAPLAN, Nature **123**, 162. 1929. 2) H. BEUTLER und E. RABINOWITSCH, Z. physikal. Ch. (B) 8, 403. 1930, dort ältere Literatur. 3) F. LONDON, Z. Physik **63**, 245. 1930.

$(^1\Sigma)H_2 + (^3P)\text{-}Hg$ = Triplett, wird nach dem Stoss $(^1S)\text{-}Hg + (^2S)\text{-}H + (^2S)\text{-}H$ = Triplett oder $(^2S)\text{-}HgH + (^2S)\text{-}H$ = Triplett betragen, wird also gewahrt.

Wenn wir dem Elektronenaustausch, d. h. der gleichzeitigen Interkombination im *Hg* und H_2, eine wesentliche Rolle zuschreiben, so hat dies folgenden Grund. An sich wäre es denkbar, dass das H_2-Molekül adiabatisch durch Schwingungsaufnahme auf Kosten der Energie des *Hg** dissoziiert, wozu während der Passagedauer vielleicht genügend Zeit gegeben wäre. Aber die so entstehenden *H*-Atome haben antiparallelen Spin und bilden deshalb mit dem dann im Grundzustand befindlichen *Hg*-Atom ein Singulettgesamtsystem. Das bedeutet eine Verletzung des Erhaltungssatzes, die besonders beim $(2\,^3P_0)\text{-}Hg$ wegen des Fehlens des Dipolmoments beim Übergang zu $(1\,^1S_0)\text{-}Hg$ und wegen des strengen Interkombinationsverbots zwischen den tiefen Termen des H_2 in Widerspruch zu den oben beschriebenen Experimenten stehen würde. Auch deutet die Tatsache, dass die Aufnahme der gleichen Energie im Stoss von *CO* bzw. N_2 als reine Schwingungen etwa 2000- bzw. etwa 6000mal schwerer erfolgt als beim H_2, darauf hin, dass bei diesem zusätzliche Kräfte wirksam sind.

c) Austausch von Kernen.

Nicht nur für die Elektronen sind die Austauschkräfte wirksam, sondern auch für gleiche Kerne. So kann die Umwandlung des Parawasserstoffs in Orthowasserstoff, die Bonhoeffer und Farkas[1]) der Wirkung der im Dissoziationsgleichgewicht vorhandenen Wasserstoffatome zuschreiben, durch Austausch der *H*-Kerne unter Beibehaltung ihrer (antiparallelen) Spinrichtungen erklärt werden. Allerdings müsste bei diesem Prozess ein Quant der Rotationsenergie in Translationsenergie (bzw. umgekehrt) verwandelt werden.

Auch könnten durch gleichzeitigen Austausch zweier *H*-Kerne mit antiparallelem Spin zwei Moleküle Parawasserstoff in zwei Moleküle Orthowasserstoff unter Wahrung der „Kernmultiplizität" übergehen.

Zusammenfassung.

Aus einem Erhaltungssatz, den E. Wigner quantenmechanisch abgeleitet hat, folgt, dass beim Energieaustausch unter Resonanz bei Stössen zweiter Art die Multiplizität des Gesamtsystems erhalten bleibt. Dies bedeutet, dass eine gleichzeitige Interkombination beim

[1]) K. F. Bonhoeffer und A. Farkas, Bunsenvortrag 1930 (Z. Elektrochem.).

Termwechsel in beiden Stosspartnern gegenüber der Interkombination in nur einem (und „erlaubtem" Übergang im anderen) bevorzugt wird.

An der Stossübertragung der Energie vom angeregten Krypton auf Quecksilber wird dies experimentell geprüft und dabei die Abhängigkeit der *Hg*-Emission vom *Kr*-Druck zur Sicherstellung dieses Anregungsmechanismus in einer Entladung mit *He* oder *Ne* als Füllgas herangezogen. Das Ergebnis ist, dass der Prozess (1) gegenüber (2) um den Faktor etwa 30 bevorzugt wird:

$$(1)\quad (2\,^3P_2)\text{-}Kr + (1\,^1S_0)\text{-}Hg = (1\,^1S_0)\text{-}Kr + (5\,^3D_n)\text{-}Hg + 0{\cdot}038 \text{ Volt},$$

$$(2)\quad = (1\,^1S_0)\text{-}Kr + (5\,^1D_2)\text{-}Hg + 0{\cdot}033 \quad ,,$$

obgleich die Resonanzlage in (1) und (2) praktisch gleich gut ist. Ferner ist (3) gegenüber (4) um den Faktor etwa 3 bevorzugt:

$$(3)\quad (2\,^3P_1)\text{-}Kr + (1\,^1S_0)\text{-}Hg = (1\,^1S_0)\text{-}Kr + (6\,^3D_n)\text{-}Hg - 0{\cdot}019 \text{ Volt},$$

$$(4)\quad = (1\,^1S_0)\text{-}Kr + (6\,^1D_2)\text{-}Hg - 0{\cdot}017 \quad ,, .$$

Die Erfüllung des Erhaltungssatzes wird durch Austausch zweier Elektronen von antiparallelem Spin (unter Beibehaltung der Richtungen) zwischen den beiden neutralen Teilchen beschrieben. Die Elektronenaustauschkräfte werden bei Zusammenstössen auf kleinen Abstand wirksam; besonders dann treten sie in Erscheinung, wenn die Dipolwechselwirkungen gering sind, d. h. also bei geringer energetischer Resonanz und bei „verbotenen" Übergängen. So wird der Unterschied des Auswahlfaktors etwa 30 zwischen (1) und (2) gegenüber etwa 3 zwischen (3) und (4) gedeutet.

Der Austauschmechanismus wird zur Erklärung der Anregungsfunktion der *Hg*-Terme durch Elektronenstoss herangezogen. Ferner wird auf seine Bedeutung für chemische Reaktionen, die Spaltung des H_2 durch Elektronenstoss und durch angeregtes Quecksilber, und die Umwandlung des Para- in Orthowasserstoff hingewiesen.

Herrn Geheimrat HABER sei für die Ermöglichung dieser Arbeit bestens gedankt, ausserdem sind wir dem Ministerium für Schulwesen und Volkskultur der Tschechoslowakischen Republik und Herrn Prof. HÜTTIG (Prag) für die Möglichkeit unserer Zusammenarbeit zu Dank verpflichtet. Besonders unterstützte uns die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen durch die Lieferung reiner Edelgase, die Zeiss-Ikon AG. durch Lieferung ihres hochempfindlichen Nox-Films. Besonderen Dank schulden wir Herrn Dr. H. KALLMANN für viele Diskussionen und seine fördernde Kritik.

Die Dipolmomente der *o*-Dihalogenbenzole[1]).

Von

Ernst Bergmann, Leo Engel und **Stefan Sándor.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 7. 30.)

Es werden die Dipolmomente der zehn möglichen *o*-Dihalogenbenzole und die der vier Monohalogenbenzole bestimmt. Die erhaltenen Werte lassen sich sowohl mit der von den Verfassern vor kurzem vorgeschlagenen Annahme der Modellverzerrung als auch mit den Überlegungen von Smallwood und Herzfeld gut deuten. Es wird an Hand von Dipolmessungen und röntgenographischen Daten (nach Debye) nachgewiesen, dass Molekülverzerrungen schon bei einfachen Molekülen (asym. Dichloräthylen, Chloroform, Methylenchlorid) auftreten.

I.

Theoretisch sollten sich die Dipolmomente disubstituierter Benzole aus den charakteristischen Momenten der Substituenten mit Hilfe der gut begründeten Annahme berechnen lassen, dass der Benzolkern ein ebenes reguläres Sechseck darstellt, auf dessen Diagonalen die Aussenvalenzen liegen. Diese Betrachtungsweise führt bei *m*- und *p*-disubstituierten Benzolen fast durchweg zum Ziel, nicht aber bei den meisten *o*-Derivaten. Wir haben vor einiger Zeit[2]) vorgeschlagen, die Abweichungen bei den *o*-disubstituierten Benzolen durch die „Raumbeanspruchung" der Liganden zu deuten, d. h. anzunehmen, dass in den fraglichen Verbindungen eine Verzerrung des Modells im Sinne einer Vergrösserung des Winkels zwischen den beiden Liganden statthat. Die Grösse dieses neuen Winkels ε — der „normale" Winkel ist 60° — gibt jedenfalls ein anschauliches Bild von der erwähnten Diskrepanz

A

ε

B

---

[1]) Über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs, II. Mitteilung. I. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) 8, 111. 1930. [2]) Loc. cit., S. 117.

War diese Deutungsweise brauchbar, so musste die Verzerrung des Modells mit der Grösse der Liganden, allgemeiner gesagt: ihrer Wechselwirkung, symbat gehen. Das ist tatsächlich der Fall, wie eine Untersuchung der zehn möglichen *o*-Dihalogenbenzole ergeben hat. Fluor macht den kleinsten, Jod den grössten „ortho-Effekt". In der Tabelle 1 sind die gefundenen Dipolmomente der untersuchten Verbindungen und die sich aus ihnen errechnenden Winkel ε zusammengestellt, die sich in einfacher Weise aus der Gleichung

$$\cos(180 - \varepsilon) = \frac{\alpha^2 + \beta^2 - \mu^2}{2\alpha\beta}$$

ergeben, in der μ das gefundene Moment des Moleküls, α bzw. β das Moment des Liganden A bzw. B ist.

Tabelle 1.

Verbindung	A	B	$\mu \cdot 10^{18}$ elektrostat. Einh.	ε (in °)
o-Difluorbenzol	F	F	2·38	69° 40′
o-Fluorchlorbenzol . .	F	Cl	2·33	78° 40′
o-Fluorbrombenzol . .	F	Br	2·27	79° 40′
o-Fluorjodbenzol . . .	F	J	2·00	86° 38′
o-Dichlorbenzol	Cl	Cl	2·24 [1]	88° 14′
o-Chlorbrombenzol . .	Cl	Br	2·13	91° 30′
o-Chlorjodbenzol . . .	Cl	J	1·93	95° 40′
o-Dibrombenzol	Br	Br	2·03 [2]	94° 10′
o-Bromjodbenzol . . .	Br	J	1·86 [3]	96° 50′
o-Dijodbenzol	J	J	1·70 [4]	97° 50′

Die in der obigen Gleichung auftretenden Grössen α und β, d. h. die Momente der vier Halogene in aromatischer Bindung, haben wir aus eigenen Messungen an den vier Halogenbenzolen entnommen, da nach den vorliegenden Erfahrungen von verschiedenen Autoren gemessene Dipolmomente nicht immer genau übereinstimmen, was im vorliegenden Falle natürlich eine erhebliche Fehlerquelle abgegeben

[1]) C. P. Smyth, S. O. Morgan und J. C. Boyce (J. Am. chem. Soc. **50**, 1536. 1928) fanden 2·25, J. Errera (Physikal. Z. **27**, 764. 1926) 2·24. [2]) P. Walden und O. Werner [Z. physikal. Ch. (B) **2**, 10. 1929] geben 1·87, J. Errera (loc. cit.) 1·67 an. [3]) P. Walden und O. Werner (loc. cit.) fanden für diese Verbindung ein Moment von 1·73. [4]) Nach J. Errera (loc. cit.) ist das Moment des *o*-Dijodbenzols 1·63.

hätte. In der Tabelle 2 sind die von anderen Autoren gefundenen (Spalte 2) Momente der Halogenbenzole mit den unserigen (Spalte 1) zusammengestellt.

Tabelle 2.

Fluorbenzol	$1{\cdot}45 \cdot 10^{-18}$	1·39[1])
Chlorbenzol	$1{\cdot}56 \cdot 10^{-18}$	1·52[2]); 1·55[3]); 1·56[4]); 1·64[5])
Brombenzol	$1{\cdot}49 \cdot 10^{-18}$	1·5[6]); 1·56[7])
Jodbenzol	$1{\cdot}30 \cdot 10^{-18}$	1·25[8])

Dass die Raumbeanspruchung der Liganden in organischen Molekülen Wirkungen haben kann, die über den Rahmen des Modells hinausgehen, war den Chemikern schon lange, wenigstens qualitativ, bekannt. Auf solche Erfahrungen stützten wir in unserer früheren Mitteilung die Hypothese der Modellverzerrung. Inzwischen sind aber auch von physikalischer Seite strikte Beweise dafür erbracht worden, dass die klassischen Modelle durch bestimmte Liganden einschneidende Verzerrungen erleiden können.

1. Von Debye[9]) ist vor kurzem der Abstand der beiden Chloratome im asymmetrischen Dichloräthylen $CH_2{=}CCl_2$ röntgenographisch ermittelt worden. Er beträgt 3·7 Å. Aus dieser Grösse und dem Abstand $C-Cl$ lässt sich der Winkel berechnen, den die beiden $C-Cl$-Bindungen miteinander einschliessen. Nimmt man als $C-Cl$-Abstand den Radius des Chloratoms + dem Radius des Kohlenstoffatoms[10]), also $1{\cdot}07+0{\cdot}73=1{\cdot}80$, so ergibt sich für diesen Winkel die Grösse von 128° 22′[11]). Aus dem Dipolmoment des asymmetrischen Dichloräthylens ergibt sich, wie wir in unserer ersten Arbeit zeigten,

[1]) P. Walden und O. Werner, loc. cit. [2]) C. P. Smyth und S. O. Morgan, J. Am. chem. Soc. **50**, 1547. 1928. [3]) J. W. Williams, Physikal. Z. **29**, 174. 1928. J. Rolinski, Physikal. Z. **29**, 658. 1928. [4]) C. P. Smyth, S. O. Morgan und J. C. Boyce, loc. cit. [5]) K. Höjendahl, Physikal. Z. **30**, 391. 1929. [6]) J. W. Williams, Physikal. Z. **29**, 683. 1928. [7]) K. Höjendahl, loc. cit. [8]) P. Walden und O. Werner, loc. cit. [9]) Debye, Vortrag auf der Heidelberger Tagung der Bunsengesellschaft 1930. Vgl. Physikal. Z. **30**, 84, 524. 1929. **31**, 142. 1930. [10]) Und zwar des aromatischen (= dem halben Abstand zweier Kohlenstoffatome im Graphit), da ja die aromatische $C-C$-Bindung mit der aliphatischen Äthylendoppelbindung chemisch und physikalisch übereinstimmt; vgl. unsere I. Mitteilung, S. 113 und 129, Anm. 1, sowie die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie (Kohlrausch und Dadieu, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1657. 1930). [11]) Von W. M. Stanley und R. Adams (J. Am. chem. Soc. **52**, 1200. 1930) ist der aromatische $C-Cl$-Abstand zu 1·89 auf umständliche Weise errechnet worden. Unter Benutzung dieses Wertes ergibt sich der oben erwähnte Winkel zu 133° 20′.

ein Winkel von 133°, also in befriedigender Übereinstimmung. Auf das Modell der geometrisch isomeren 1, 2-Dichloräthylene $CHCl = CHCl$ wird noch unten zurückzukommen sein.

2. Besässe das Chloroform ein reguläres Tetraeder, so sollte sein Dipolmoment gleich dem des Chlors in aliphatischer Bindung sein, also 1·9. In Wirklichkeit[1]) beträgt es etwa 1·0 (10^{-18} elektrostat. Einh.). Diese Tatsache lässt sich gleichfalls durch Molekülverzerrung infolge der Raumbeanspruchung der Substituenten deuten. Berechnet man mit Hilfe des gleichfalls von Debye (zu 3·1) angegebenen $Cl-Cl$-Abstands im Chloroform und des nunmehr natürlich aus dem Radius des aliphatischen C-Atoms (1·52 Å) zu errechnenden $C-Cl$-Abstands 1·83 den Winkel zwischen zwei $C-Cl$-Bindungen, so erhält man einen Wert von 116°. Man kann nun weiter aus diesem „verzerrten" Tetraedermodell das Dipolmoment des Moleküls durch einfache Vektoraddition im Raum errechnen. Dabei erhält man folgendes überraschende Resultat: Das Moment des Moleküls errechnet sich zu 1·225 bei Verwendung des aliphatischen Chlormoments, zu 0·974, also in weit besserer Übereinstimmung mit der Erfahrung, bei Verwendung des aromatischen. Es gewinnt somit den Anschein, als ob die verschiedene Grösse des Chlormoments in aliphatischer und aromatischer Bindung, d. h. z. B. des Dipolmoments von Methylchlorid und Chlorbenzol, einfach durch den verschiedenen $C-Cl$-Abstand in beiden Molekülen bedingt ist, so dass wir für obige Rechnung das aromatische Chlormoment benutzen können, weil wir den aliphatischen Charakter der Verbindung (Chloroform) schon in dem $C-Cl$-Abstand zum Ausdruck gebracht haben. Zu einem ganz ähnlichen Schluss ist kürzlich Mahanti[2]) gekommen.

Die gleiche Überlegung lässt sich für das Methylenchlorid durchführen, für das Debye den $Cl-Cl$-Abstand zu 3·23 bestimmt hat. Der Winkel zwischen den beiden Chloratomen beträgt 123° 40′. Daraus errechnet sich unter Benutzung des aromatischen Chlormoments das Dipolmoment des Moleküls zu 1·46, während der gefundene Wert[3]) 1·59 beträgt[4]). Verwendung des aliphatischen Chlormoments führt diesfalls zu dem Wert 1·84.

---

[1]) Gefunden wurden von verschiedenen Autoren die Werte 1·10, 0·95, 1·05, 1·05. [2]) P. C. Mahanti, Physikal. Z. **31**, 546. 1930. [3]) R. Sänger, Physikal. Z. **27**, 556. 1926. [4]) Die Abweichung beruht wahrscheinlich einfach auf der von uns zur Ermöglichung der Rechnung stillschweigend gemachten Voraussetzung, dass der Winkel zwischen den beiden H-Atomen gleich dem zwischen den beiden Cl-Atomen ist.

Jedenfalls ergibt sich die Tatsache, dass durch gewisse Liganden eine Verzerrung der normalen regulär-tetraedrischen Struktur des Kohlenstoffs bewirkt werden kann.

Es ergibt sich sogar noch weiter, dass offenbar in unseren Fällen die Spreizung zweier $C-Cl$-Bindungen abhängt von der Art der Absättigung anderer Valenzen am selben Kohlenstoffatom. Denn die Spreizung ist beim Chloroform, bei dem die anderen Liganden H und Cl sind, kleiner als beim Methylenchlorid, bei dem die anderen Valenzen zwei H-Atome sind, am grössten beim asymmetrischen Dichloräthylen, bei dem die beiden übrigen Valenzen an einer Doppelbindung beteiligt sind. Wir möchten darauf hinweisen, dass O. K. INGOLD und seine Schüler zu analogen Ergebnissen auf Grund rein chemischer Tatsachen gekommen sind.

II.

Von H. M. SMALLWOOD und K. F. HERZFELD[1]) ist kürzlich eine andere Erklärung für die „ortho-Effekte" bei disubstituierten Benzolen vorgeschlagen worden, die nicht eine Verzerrung des Modells, sondern die gegenseitige Induktionswirkung der (ja mit Dipolcharakter ausgestatteten) Bindungen postuliert. Unter Benutzung eines $C-C$-Abstands von 1·50 Å und unter der Voraussetzung, dass die Momente der Gruppen C-Substituent auf der Peripherie der Kohlenstoffatome lokalisiert sind, kommen SMALLWOOD und HERZFELD zu einer relativ befriedigenden Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung. Wir haben nach der Formel der beiden genannten Autoren auch unsere Messungen durchgerechnet[2]) und geben unsere Resultate in der nachstehenden Übersicht (Tabelle 3) wieder, in der Δ die Differenz $\mu_{\text{gef}} - \mu_{\text{ber}}$ bedeutet.

Für diese Rechnungen musste zunächst die Deformierbarkeit α des Fluors bestimmt werden. Nach dem Vorgang von SMALLWOOD und HERZFELD berechneten wir sie nach der Formel

$$\alpha = \frac{3\,R_{\text{oct}}}{4\pi N}$$

(N = AVOGADROsche Zahl) aus der Oktettrefraktion des Fluors, die

[1]) H. M. SMALLWOOD und K. F. HERZFELD, J. Am. chem. Soc. **52**, 1919. 1930.

[2]) In der zitierten Arbeit sind auf S. 1926 die Konstanten der benutzten Gleichung falsch angegeben. Sie sind:

$$A' = -0{\cdot}01159 \qquad B' = -0{\cdot}0712$$
$$A'' = -0{\cdot}0712 \qquad B'' = +0{\cdot}0939.$$

Tabelle 3.

Verbindung	μ_{gef} ($\cdot 10^{18}$)	μ_{ber} ($\cdot 10^{18}$)	Δ
o-Difluorbenzol	2·38	2·48	— 0·1
o-Fluorchlorbenzol . .	2·33	2·39	— 0·06
o-Fluorbrombenzol . .	2·27	2·24	+ 0·03
o-Fluorjodbenzol . . .	2·00	1·98	+ 0·02
o-Dichlorbenzol	2·24	2·31	— 0·07
o-Chlorbrombenzol . .	2·13	2·20	— 0·07
o-Chlorjodbenzol . . .	1·93	2·09	— 0·16
o-Dibrombenzol	2·03	2·04	— 0·01
o-Bromjodbenzol . . .	1·86	2·02	— 0·16
o-Dijodbenzol	1·70	1·30	+ 0·4

ihrerseits aus der Atomrefraktion des Fluors und ein Viertel der Atomrefraktion des Kohlenstoffs additiv zusammengesetzt wird. Die — bisher nicht bestimmte — Atomrefraktion des Fluors berechneten wir so, dass wir die Elektronenpolarisationen der von uns untersuchten Fluorverbindungen mit denen der korrespondierenden Substanzen verglichen, die an Stelle eines Fluor- ein Wasserstoffatom besitzen (z. B. *o*-Fluorbrombenzol mit Brombenzol). Die Differenz der beiden Elektronenpolarisationen setzten wir gleich der der Atomrefraktionen von Wasserstoff und Fluor. Erstere war in der Arbeit von SMALLWOOD und HERZFELD zu 1·065 angegeben, für die fragliche Differenz ($R_H - R_F$) ergab sich im Mittel 0·08. Daraus folgt für die Atomrefraktion des Fluors der Wert 0·985, was in guter Übereinstimmung steht mit einer Angabe von FAJANS und KNORR (1·00)[1]. Mit diesem Wert ergibt sich die Oktettrefraktion

$$R_{oct} = 0{\cdot}985 + 0{\cdot}59 = 1{\cdot}58$$

und

$$\alpha = 0{\cdot}619 \cdot 10^{-24}.$$

Es ergibt sich also, dass im grossen ganzen eine recht gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung auch in den neueren Fällen erzielt werden kann. Wir möchten aber folgendes hervorheben: Ganz abgesehen von der wenig begründeten Ansetzung des $C-C$-Abstands zu 1·5 Å scheint uns die Lokalisierung des Dipolmoments auf der Peripherie des beteiligten Kohlenstoffatoms zunächst nicht wahrscheinlicher als die Annahme der Molekülverzerrung, zumal, wie SMALLWOOD und HERZFELD angeben, eine Verschiebung des Moments in den Benzolsubstituenten — wie sie uns wahrscheinlicher dünkt — den Induktionseffekt auf eine zu vernachlässigende Kleinheit be-

[1]) FAJANS und KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 249. 1926.

schränken würde[1]). Es erscheint uns unmöglich, zwischen den beiden Auffassungen zu entscheiden, besonders da wir selbst die Raumbeanspruchung der Substituenten ausdrücklich nicht als rein mechanische Grösse aufgefasst wissen wollten. Möglicherweise entspricht eine Kombination beider Anschauungen am besten der Wirklichkeit[2]). Nach unserer Meinung könnte mittels Dipolmessungen allein nur dann eine Entscheidung herbeigeführt werden, wenn die Genauigkeit der Messungen erheblich erhöht werden könnte.

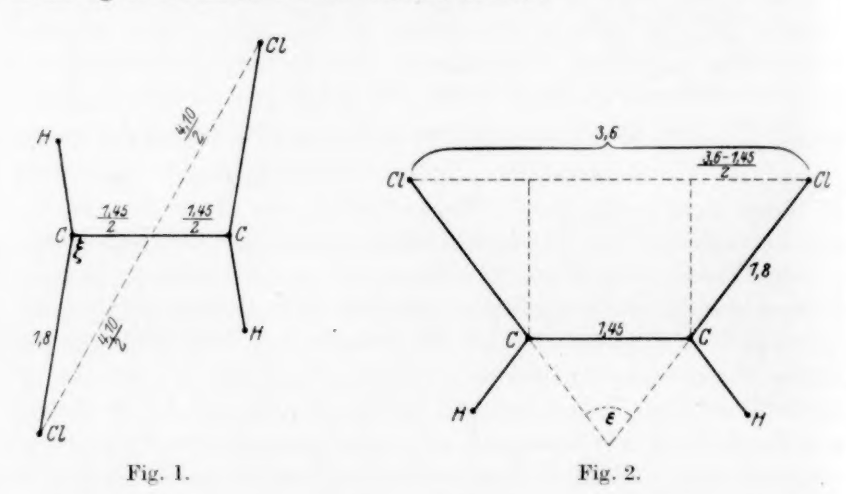


Fig. 1. Fig. 2.

Man könnte hingegen vielleicht eine Entscheidung mittels röntgenographischer Abstandsmessungen erreichen. Solche liegen für *o*-disubstituierte Benzole nicht vor[3]). Wohl aber hat Debye[4]) den Abstand der Chloratome im cis- und trans-1,2-Dichloräthylen bestimmt; er beträgt 3·6 bzw. 4·1 Å. Leider führt eine Auswertung dieser Zahlen nicht zu einem stereochemisch verwertbaren Ergebnis, und zwar aus fol-

[1]) Im übrigen sind die Δ nach Smallwood und Herzfeld keineswegs immer sehr klein. [2]) Die Abhängigkeit des „ortho-Effekts" von der Grösse des Substituenten, die wir in der vorliegenden Arbeit festgestellt haben, und die, wie in unserer I. Mitteilung gezeigt wurde, auch bei den cis-Formen der Dihalogenäthylene in erhöhtem Mass auftritt, dürfte schwerlich ganz ohne die „Raumbeanspruchung" zu erklären sein. [3]) Von R. Kuhn und seinen Mitarbeitern (Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 488. 1926. Helv. chim. Acta **11**, 44. 1928) sind die Abstände der Ladungen im zweifach geladenen Phthalsäure- und Phenylendiammoniumion gemessen worden. Diese Abstände können natürlich bei der Behandlung der Benzolderivate mit ungeladenen Substituenten nicht herangezogen werden, zumal die von Kuhn in den zitierten Abhandlungen erhaltenen Resultate theoretisch nicht ganz leicht zu deuten sind. [4]) Debye, Vortrag auf der Heidelberger Tagung der Bunsengesellschaft 1930. Vgl. Physikal. Z. **31**, 142. 1930.

gendem Grunde: Rechnet man aus Fig. 1 den Winkel zwischen der $C-H$- und der $C-Cl$-Bindung aus [er ist $2(180-\xi)$], so erhält man statt des zu erwartenden Tetraederwinkels (109° 28′)[1]) einen Winkel von 161°. Umgekehrt liefert, wie Fig. 2 zeigt, die DEBYEsche Bestimmung für die cis-Form einen Winkel $\varepsilon = 70° 34'$, was genau einem völlig unverzerrten Tetraeder entsprechen würde. Auch hier sind zur Klärung der Verhältnisse noch weitere Untersuchungen nötig, die wir in Angriff genommen haben.

Apparatives.

Wir benutzen zu unseren Messungen eine nach J. W. WILLIAMS[2]) gebaute Apparatur; nur hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Detektor nebst Telephon durch ein Audion nebst Lautsprecher zu ersetzen. Die Anordnung wurde durch diese Änderung wesentlich unempfindlicher gegen Erschütterung. Jeder der drei Stromkreise befand sich in je einem Kupferkasten, der zur Abschirmung diente.

Von den Brechungsexponenten der untersuchten Lösungen wurden nicht die Absolutwerte bestimmt. Vielmehr wurde ihre Differenz gegen reines Benzol mittels eines Zeissschen Interferometers gemessen — was mit ausserordentlicher Genauigkeit möglich ist. Als Brechungsexponent des reinen Benzols wurde einfach die Quadratwurzel aus der Dielektrizitätskonstante genommen, was uns aus theoretischen Gründen am einwandfreiesten scheint. Nehmen wir nämlich einmal an, es sollte das Dipolmoment von Benzol in Benzol als Lösungsmittel bestimmt werden. Die notwendige (und hinreichende) Bedingung dafür, dass diesfalls der Wert Null erhalten wird, ist, dass das Quadrat des Brechungsexponenten gleich der Dielektrizitätskonstante gesetzt wird.

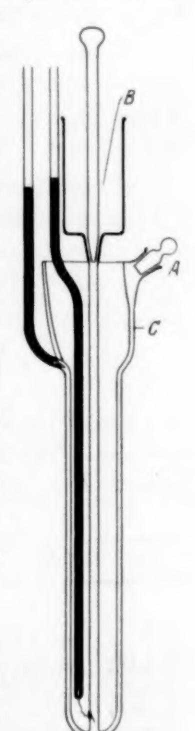


Fig. 3.

Wesentlich neuartig ist in unserer Anordnung das verwendete Kondensatorgefäss, das in Fig. 3 schematisch wiedergegeben ist. Es gestattet das Arbeiten mit 10 bis 12 cm³ Lösung[3]), was besonders bei schwer zugänglichen und kostbaren Substanzen wichtig ist; seine elektrischen Eigenschaften — seine Kapazität beträgt etwa 60 cm — bleiben beliebig lange unverändert. Das Gefäss

[1]) Vgl. unsere I. Mitteilung, S. 122ff. [2]) Vgl. z. B. J. W. WILLIAMS, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **20**, Heft 5. 1930. [3]) Wir verwendeten zu unseren Messungen zwei verschiedene Gefässe.

besteht nämlich aus einem einzigen Stück Glas, so dass eine Verschiebung der Belegungen gegeneinander nicht möglich ist. Letztere bestehen aus Silber, das in der üblichen Weise (mittels Rohrzucker) auf dem Glas niedergeschlagen wird. Zu diesem Zweck setzt man auf die Öffnung A mittels eines Stückes Schlauch von geeigneter Länge einen Trichter — das Gefäss wird dabei in vertikaler Lage festgehalten — und lässt durch B die Versilberungslösung bis zur angegebenen Höhe (C) einfliessen. Nachdem die Spiegelabscheidung beendet ist (etwa 10 Minuten), lässt man durch den Trichter bei A destilliertes Wasser einlaufen und spült so die verwendete Lösung bei B wieder hinaus. Diese Operation wiederholt man fünfmal.

Beim Versuch wurde der Winkel gemessen, um die ein Drehkondensator gedreht werden muss, wenn das eben beschriebene Messgefäss dazu parallel zu- und abgeschaltet wird. Bezeichnen wir diesen Winkel mit

A, wenn der Messkondensator mit der Lösung gefüllt ist,
B, wenn der Messkondensator mit dem Lösungsmittel gefüllt ist,
C, wenn der Messkondensator mit Luft gefüllt ist,

so ist die Differenz $\Delta\varepsilon$ zwischen den Dielektrizitätskonstanten der Lösung und des reinen Lösungsmittels

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon - 1)\frac{A - B}{B - C},$$

wo ε die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bedeutet, die aus den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen wurde.

Messungen[1]**.**

c	$\overline{M}$	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E^{1/2}}$	P	P_E	P_{A+O}
1. Fluorbenzol. $t = 20.8°$.									
0	78	0·87771	2·2824	2·2824	26·6112	26·6112	—	—	→
0·03243	78·584	0·88271	2·3776	2·27818	28·0156	26·5988	69·92	26·23	43·69
0·05485	78·987	0·88618	2·4431	2·27536	28·9500	26·5894	69·25	26·22	43·03
0·07629	79·373	0·88949	2·5059	2·27138	29·8221	26·5613	68·70	26·20	42·50
0·09669	79·740	0·89264	2·5676	2·26897	30·6586	26·5675	68·47	26·16	42·31

$P^{\infty}_{A+O} = 44{\cdot}35$. $\mu = 1{\cdot}45 \cdot 10^{-18}$.

[1]) Die Buchstaben haben — wie üblich — die folgende Bedeutung: c = Molenbruch, $\overline{M}$ = mittleres Molekulargewicht, ϱ = Dichte, ε = Dielektrizitätskonstante, n = Brechungsexponent, $P_{1/2}$ und $P_{E^{1/2}}$ = Gesamt- bzw. Elektronenpolarisation der Lösung, P und P_E = dasselbe für den gelösten Stoff, P_{A+O} = (Atom- und) Orientierungspolarisation. Die P_{A+O} wurden graphisch auf unendliche Verdünnung (P^{∞}_{A+O}) extrapoliert.

c	$\overline{M}$	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E^{1/2}}$	P	P_E	P_{A+O}
2. Chlorbenzol. $t = 20.8°$.									
0	78	0.87771	2.2824	2.2824	26.6112	26.6112	—	—	→
0.02877	78.992	0.88517	2.3856	2.28454	28.1940	26.7535	81.63	31.56	50.07
0.04078	79.407	0.88824	2.4243	2.28545	28.7800	26.8150	79.80	31.61	48.19
0.06358	80.194	0.89412	2.5003	2.28685	29.9007	26.9225	78.35	31.51	46.84
0.08880	81.063	0.90063	2.5976	2.29083	31.2764	27.0260	79.15	31.28	47.87
0 [1]	78	0.88219	2.2900	2.2900	26.5859	26.5859	—	—	→
0.04040 [1]	79.394	0.89308	2.4380	2.2926	28.8053	26.7656	81.52	31.04	50.0
0.06461 [1]	80.229	0.89960	2.5276	2.2945	30.0900	26.8831	80.82	31.19	49.0
$P_{A+O}^{\infty} = 51.13$. $\mu = 1.56 \cdot 10^{-18}$.									
3. Brombenzol. $t = 20.2°$.									
0	78	0.87841	2.2836	2.2836	26.6081	26.6081	—	—	→
0.03128	80.471	0.90081	2.3928	2.29023	28.3238	26.8650	81.47	34.82	46.65
0.04102	81.241	0.90778	2.4263	2.29235	28.8381	26.9463	80.97	34.85	46.12
0.06625	83.233	0.92585	2.5207	2.29815	30.2413	27.1506	81.45	34.80	46.65
0.09167	85.242	0.94406	2.6098	2.30335	31.5321	27.3475	80.32	34.68	45.64
$P_{A+O}^{\infty} = 46.57$. $\mu = 1.49 \cdot 10^{-18}$.									
4. Jodbenzol. $t = 19.5°$.									
0	78	0.87924	2.2850	2.2850	26.6031	26.6031	—	—	→
0.03539	82.459	0.92099	2.3891	2.30226	28.3335	27.1013	75.55	40.68	34.87
0.05435	84.848	0.94337	2.4488	2.31119	29.2900	27.3538	76.03	40.42	35.61
0.08250	88.395	0.97657	2.5334	2.32427	30.6160	27.7200	75.24	40.14	35.10
$P_{A+O}^{\infty} = 35.3$. $\mu = 1.295 \cdot 10^{-18}$.									
5. *o*-Difluorbenzol. $t = 22.2°$.									
0	78	0.87605	2.2795	2.2795	26.6197	26.61970	—	—	→
0.01085	78.390	0.87906	2.3656	2.276486	27.8943	26.61714	144.11	26.337	117.73
0.01364	78.491	0.87984	2.3889	2.2756318	28.2313	26.61675	144.79	26.404	118.39
0.01931	78.695	0.88141	2.4347	2.274589	28.8847	26.62220	143.91	26.42	117.49
0.02811	79.012	0.88386	2.5082	2.271796	29.9067	26.11446	143.53	26.43	117.10
$P_{A+O}^{\infty} = 118.4$. $\mu = 2.38 \cdot 10^{-18}$.									
6. *o*-Fluorchlorbenzol. $t = 18.2°$.									
0	78	0.88077	2.2876	2.2876	26.5950	26.5950	—	—	→
0.01883	78.989	0.88878	2.4414	2.287115	28.8435	26.6875	146.0	31.51	114.5
0.03140	79.650	0.89416	2.5443	2.286780	30.2720	26.7398	143.5	31.20	112.3
0.05670	80.980	0.90487	2.7627	2.286020	39.1220	26.8530	142.2	31.15	111.0
$P_{A+O}^{\infty} = 115.2$. $\mu = 2.33 \cdot 10^{-18}$.									
7. *o*-Fluorbrombenzol. $t = 22.3°$.									
0	78	0.87594	2.2793	2.2793	26.6206	26.6206	—	—	→
0.01851	79.796	0.89167	2.4194	2.281203	28.7413	26.7806	141.2	35.26	105.9
0.02687	80.606	0.89876	2.4822	2.281976	29.6600	26.8518	139.7	35.23	104.5
0.03973	81.854	0.90968	2.5814	2.283600	31.0593	26.9631	138.3	35.24	103.1
$P_{A+O}^{\infty} = 107.9$. $\mu = 2.27 \cdot 10^{-18}$.									

[1]) Diese Messungen sind bei 17° ausgeführt worden; doch sind die angegebenen P_{A+O} bereits auf 20.8° C umgerechnet.

c	$\overline{M}$	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E^{1/2}}$	P	P_E	P_{A+O}
8. *o*-Fluorjodbenzol. $t = 22·3°$.									
0	78	0·87594	2·2793	2·2793	26·6206	26·6206	—	—	→
0·01752	80·522	0·89941	2·3882	2·286078	28·3213	26·8631	123·72	40·46	83·26
0·02390	81·442	0·90797	2·4287	2·288517	28·9353	26.9494	123·46	40·38	83·08
0·03494	83·031	0·92276	2·5005	2·293790	30·0013	27·1131	123·38	40·30	83·08
$P^{\infty}_{A+O} = 83·1$. $\mu = 2·00 \cdot 10^{-18}$.									
9. *o*-Dichlorbenzol. $t = 18·5°$.									
0	78	0·88042	2·287	2·287	26·5969	26·5969	—	—	→
0·01722	79·188	0·89242	2·4166	2·289744	28·4613	26·6782	134·885	31·32	103·56
0·03738	80·581	0·90649	2·5755	2·293665	30·6086	26·7831	133·85	31·58	102·27
0·05915	82·081	0·92165	2·7472	2·297660	32·7780	26·8906	131·10	31·57	99·53
$P^{\infty}_{A+O} = 105·9$. $\mu = 2·24 \cdot 10^{-18}$.									
10. *o*-Chlorbrombenzol. $t = 19·5°$.									
0	78	0·87924	2·285	2·285	26·6031	26·6031	—	—	→
0·00998	79·133	0·88927	2·3600	2·287656	27·7569	26·7250	142·19	38·81	103·38
0·01913	80·172	0·89847	2·4265	2·291047	28·7553	26·8463	139·09	39·31	99·78
0·02777	81·152	0·90715	2·4903	2·293465	29·6907	26·9494	137·80	39·07	98·73
0·03257	81·697	0·91198	2·5232	2·295603	30·1667	27·0294	136·01	39·69	96·32
$P^{\infty}_{A+O} = 95·0$ $\mu = 2·13 \cdot 10^{-18}$.									
11. *o*-Chlorjodbenzol. $t = 19·4°$.									
0	78	0·87936	2·2852	2·2852	26·6025	26·6025	—	—	→
0·01528	80·452	0·90058	2·3775	2·29453	28·1113	26·9281	125·37	47·91	77·46
0·02100	81·371	0·90854	2·4121	2·29771	28·6640	27·0431	124·75	47·58	77·17
0·03292	83·283	0·92509	2·4831	2·30464	29·7827	27·2850	123·21	47·33	75·88
0·05688	87·129	0·95838	2·6240	2·31666	31·9300	27·7313	120·26	45·99	74·27
$P^{\infty}_{A+O} = 78·6$. $\mu = 1·93 \cdot 19^{-18}$.									
12. *o*-Dibrombenzol. $t = 22·8°$.									
0	78	0·87535	2·2783	2·2783	26·6231	26·6231	—	—	→
0·01318	80·082	0·89178	2·3598	2·28326	28·0080	26·9044	131·71	47·96	83·75
0·01957	81·092	0·89975	2·3989	2·28628	28·6613	27·0463	130·78	48·24	82·51
0·02751	82·346	0·90964	2·4456	2·28867	29·4367	27·2013	128·91	47·64	81·27
$P^{\infty}_{A+O} = 85·9$. $\mu = 2·03 \cdot 10^{-18}$.									
13. *o*-Bromjodbenzol. $t = 19·2°$.									
0	78	0·87959	2·2856	2·2856	26·6006	26·6006	—	—	→
0·01478	81·029	0·90796	2·3701	2·29655	27·9788	26·9313	119·87	48·98	70·89
0·02376	82·871	0·92521	2·4260	2·30374	28·8580	27·1331	121·60	49·01	72·59
0·03133	84·422	0·93973	2·4750	2·31010	29·6107	27·3063	122·69	49·13	73·56
$P^{\infty}_{A+O} = 73·1$. $\mu = 1·86 \cdot 10^{-18}$.									
14. *o*-Dijodbenzol. $t = 22·5°$.									
0	78	0·87570	2·2789	2·2789	26·6219	26·6219	—	—	→
0·01836	82·627	0·91973	2·3716	2·29858	28·1875	27·1400	111·89	54·84	57·05
0·02700	84·803	0·94043	2·4192	2·30774	28·9593	27·3756	113·20	54·54	58·66
0·03541	86·922	0·96060	2·4606	2·31553	29·6300	27·5713	111·58	53·44	58·14
$P^{\infty}_{A+O} = 60·4$. $\mu = 1·70 \cdot 10^{-18}$.									

Präparate.

Sämtliche für die Messungen verwendeten Präparate wurden dreimal destilliert — soweit irgend angängig, im Vakuum —, wobei jedesmal nur die Mittelfraktion der vorangehenden Destillation verwendet wurde. Die Präparate siedeten höchstens innerhalb $^1/_2{}^\circ$ und bei völlig konstanter Temperatur des Heizbades.

Die Monohalogenbenzole waren Kahlbaum-Präparate; sie zeigten die folgenden Siedepunkte: Fluorbenzol $Kp._{759}$ 83·5°; Chlorbenzol $Kp._{759}$ 129·5°; Brombenzol $Kp._{22}$ 46°; Jodbenzol $Kp._{15}$ 69°. In der Literatur[1]) sind die folgenden Daten angegeben: $Kp._{760}$ 84·9°; $Kp._{760}$ 131·5° bis 132·6°; $Kp._{18}$ 43°; $Kp._{15}$ 69°. Beim Fluorbenzol machten wir die Beobachtung, dass es beim Stehen (in einer verschlossenen Stöpselflasche) allmählich einen buttersäureähnlichen Geruch und saure Reaktion annahm, über deren Grund wir natürlich nichts aussagen können[2]). Die Destillation des Fluorbenzols wurde bei Gegenwart von Ätzkali vorgenommen.

Auch *o*-Dichlor- und *o*-Chlorbrombenzol waren Kahlbaum-Präparate. Sie zeigten nach der üblichen Reinigung $Kp._{15}$ 85° bzw. $Kp._{18}$ 82·5° (Literatur: $Kp._{18}$ 86° bzw. $Kp._{765}$ 204°).

o-Difluorbenzol [$Kp._{759}$ 93°; nach SCHIEMANN und PILLARSKY[3]) $Kp._{751}$ 91° bis 92°]. Der gegebene Weg zur Darstellung von *o*-Difluorbenzol besteht in der thermischen Zersetzung des *o*-Fluorbenzoldiazoniumborfluorids nach SCHIEMANN und PILLARSKY:

$$C_6H_4(F)(N{\equiv}N{-}BF_4) = C_6H_4(F)(F) + N_2 + BF_3.$$

Die von den genannten Autoren gegebene, vom *o*-Nitranilin ausgehende Vorschrift für die Darstellung des benötigten *o*-Fluoranilins erwies sich jedoch als zu wenig ergiebig, um für die Darstellung grösserer Mengen von *o*-Difluorbenzol in Betracht zu kommen. Wir haben uns deshalb des HOFMANNschen Abbaues von *o*-Fluorbenzamid[4]) bedient:

---

[1]) Soweit nichts anderes bemerkt ist, bedeutet „Literatur" BEILSTEIN, 5. Aufl., Bd. 5. Berlin 1922. [2]) Vielleicht wirkt hier das Fluor intramolekular oxydierend. [3]) SCHIEMANN und PILLARSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3035. 1929. [4]) Wie ihn schon I. J. RINKES (Chem. Weekbl. **16**, 206. 1918) in ähnlicher Weise ausgeführt hat.

$$\text{I: } C_6H_4(CONH_2)(F) \rightarrow \text{II: } C_6H_4(NH_2)(F)$$

Zur Gewinnung des letzteren kamen zwei Wege in Betracht: Oxydation von *o*-Fluortoluol[1]) zu *o*-Fluorbenzoesäure, Verwandlung ins Chlorid und Amid:

$$C_6H_4(CH_3)(F) \rightarrow C_6H_4(COOH)(F) \leftarrow \text{V: } C_6H_4(COCl)(F) \rightarrow C_6H_4(CONH_2)(F)$$

oder Umwandlung des Anthranilsäureesters in *o*-Fluorbenzoesäureester[2]) über das Diazoniumborfluorid und Verwandlung ins Amid:

$$C_6H_4(NH_2)(COOC_2H_5) \rightarrow \text{III: } C_6H_4(N{\equiv}N\,BF_4)(COOC_2H_5) \rightarrow \text{IV: } C_6H_4(F)(COOC_2H_5) + N_2 + BF_3.$$

Für die Oxydation von *o*-Fluortoluol existiert eine gut durchgearbeitete Vorschrift von K. G. Ellinger[3]), die aber sehr langwierig ist und mit der zweiten Methode nicht konkurrieren kann.

o-Carbäthoxybenzoldiazoniumborfluorid (III): 90 g Anthranilsäureäthylester[4]) werden in Gegenwart von 130 cm³ konzentrierter Salzsäure mit 40 g Natriumnitrit diazotiert. Die klare Lösung wird mit 180 cm³ Borfluorwasserstoffsäure (40% ig) versetzt und das ausgefallene Salz abgesaugt. Ausbeute: 117 g = 80%. Zersetzungspunkt 118°. Zur Analyse[5]) wurde die Verbindung aus Wasser umkristallisiert.

0·1401 g Substanz: 14·0 cm³ N_2 (28·3°, 759 mm). $C_9H_9O_2N_2F_4B$. Ber. N 10·6. Gef. N 11·3.

o-Fluorbenzoesäureäthylester (IV): 112 g des Borfluorids (III) werden in der von Schiemann ausgearbeiteten Weise zersetzt. Das Destillat wird in Äther aufgenommen und kurz mit Natronlauge und

[1]) Schiemann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1798. 1929. [2]) Die Möglichkeit dieser Umwandlung hat Schiemann (Ch. Ztg. **54**, 269. 1930) kurz hervorgehoben. [3]) K. G. Ellinger, Diss., Hamburg 1928. [4]) Th. Curtius und Melsbach, J. pr. Ch. (2) **81**, 542. 1910. [5]) Nach Schiemann und Pillarsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3042. 1928.

Wasser gewaschen, der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute: 40 g = 60%. $Kp._{15}$ 97° bis 98°.

0·1611 g Substanz: 0·3823 g CO_2, 0·0763 g H_2O. $C_9H_9O_2F$. Ber. C 64·3, H 5·4. Gef.: C 64·6, H 5·3.

Aus der alkalischen Waschflüssigkeit lässt sich immer etwas *o*-Fluorbenzoesäure gewinnen.

o-Fluorbenzamid (I): 16 g *o*-Fluorbenzoesäureäthylester werden 3 Stunden lang mit 500 cm³ 25%igem wässerigem Ammoniak auf der Maschine geschüttelt. Die Ausscheidung des voluminös anfallenden Amids wird durch Abkühlen auf 0° vervollständigt. Kristallisation aus Wasser liefert 12 g. Ausbeute = 90%. Schmp. der langen biegsamen Nadeln 118°; in ihnen liegt ein Monohydrat vor. Beim Versuch der Entwässerung trat bereits teilweise Sublimation ein.

3·050 mg Substanz: 0·247 cm³ N (22°, 753 mm). $C_7H_6ONF+H_2O$. Ber.: N 9·0. Gef.: N 9·3.

o-Fluoranilin (II): Man trägt 15 g *o*-Fluorbenzamid in eine Natriumhypobromitlösung ein, die aus 17·2 g Brom, 24 g Kaliumhydroxyd und 380 cm³ Wasser hergestellt ist und erwärmt einige Stunden am Wasserbad. Durch Extraktion mit Äther erhält man 6·5 g *o*-Fluoranilin (55% d. Th.) vom $Kp._{16}$ 60° [1]).

o-Fluorbenzoylchlorid (V) erhält man durch 3stündiges Kochen von Fluorbenzoesäure mit der fünffachen Menge Thionylchlorid in einer Ausbeute von 80% d. Th. als farblose Flüssigkeit vom $Kp._{15}$ 87°.

0·3220 g Substanz verbrauchten nach dem Behandeln mit Na-Äthylat und Ansäuern 20·0 cm³ $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$. C_7H_4OClF. Ber.: Cl 22·2. Gef.: Cl 22·0.

o-Fluorchlorbenzol [2]): 20 g *o*-Chloranilin (Kahlbaum) werden in Gegenwart von 40 cm³ konzentrierter Salzsäure mit 9 g Natriumnitrit diazotiert und darauf mittels 40 cm³ Borfluorwasserstoffsäure in das *o*-Chlorbenzoldiazoniumborfluorid übergeführt, von dem 28 g (= 98% d. Th.) erhalten werden. Der Zersetzungspunkt liegt nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 171°.

0·1760 g Substanz: 19·4 cm³ N_2 (23·0°, 761 mm). $C_6H_4N_2ClF_4B$. Ber.: N 12·4. Gef.: N 12·7.

Die trockene Zersetzung dieses Salzes (28 g) ergab in einer Ausbeute von 85% (14 g) *o*-Fluorchlorbenzol. $Kp._{761}$ 134·5°.

---

[1]) Nach SCHIEMANN und PILLARSKY, loc. cit., $Kp._{11}$ 58°. [2]) Diese Verbindung ist auf anderem Wege bereits von I. J. RINKES (Chem. Weekbl. **11**, 952. 1914) erhalten worden. $Kp._{774}$ 138·5°.

o-Fluorbrombenzol: 30 g *o*-Bromanilin werden wie üblich (40 cm³ konzentriertes HCl und 13 g Natriumnitrit; 60 cm³ Borfluorwasserstoffsäure) in das Diazoniumborfluorid übergeführt. Ausbeute: 23 g = 50%. Zersetzungspunkt 156°. Umkristallisieren aus Wasser.

0·1263 g Substanz: 11·1 cm³ N_2 (26·5°, 760 mm). $C_6H_4N_2BrF_4B$. Ber.: N 10·3. Gef.: N 10·0.

Die trockene Zersetzung dieses Salzes (23 g) lieferte in einer Ausbeute von 81% (12 g) *o*-Fluorbrombenzol. Kp.$_{22}$ 57°. 0·0685 g Substanz. 0·1030 CO_2 und 0·0141 g $H_2O C_6H_4FBr$. Ber.: C 41·1, H 2·3. Gef.: C 41·0, H 2·3.

o-Fluorjodbenzol[1]): 20 g *o*-Jodanilin (Kahlbaum) werden mit 20 cm³ konzentrierter Salzsäure, 30 cm³ Wasser und 7·5 g Natriumnitrit in das Diazoniumsalz und dann mit 45 cm³ Borfluorwasserstoffsäure in das *o*-Jodbenzoldiazoniumborfluorid übergeführt, das ein schwach gelbliches Kristallpulver darstellt. Ausbeute: 22 g = 80% d. Th. Zersetzungspunkt 109°. Umkristallisation aus Wasser war nicht möglich, da dabei allmählich Verseifung zu *o*-Jodphenol eintrat.

0·2111 g Substanz: 15·4 cm³ N_2 (25·6°, 760 mm). $C_6H_4N_2JF_4B$. Ber.: N 8·8. Gef.: N 8·3.

Die trockene Zersetzung von 20 g dieses Salzes ergab 9·7 g *o*-Fluorjodbenzol = 70% d. Th. Kp.$_{20}$ 78·5°.

o-Chlorjodbenzol, *o*-Bromjodbenzol und *o*-Dijodbenzol wurden aus den entsprechenden substituierten Anilinen durch Diazotieren und Zersetzen mit Jodkali hergestellt. Kp.$_{12}$ 107·5° bzw. Kp.$_{16}$ 138·5° und Kp.$_{15}$ 152° (Literatur Kp.$_{16}$ 109° bis 110° bzw. Kp.$_{754·4}$ 257·4° und Kp.$_{751·5}$ 286·5°). Auch *o*-Dibrombenzol wurde nach der Sandmeyerschen Reaktion aus *o*-Bromanilin dargestellt. Es zeigte Kp.$_{18}$ 109° bis 110° (Literatur Kp.$_{15}$ 104°).

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat durch Gewährung eines Arbeitskredits sowie eines Forschungsstipendiums an den einen von uns (E.) die Durchführung der vorliegenden Untersuchung ermöglicht. Wir möchten dafür unseren ergebensten Dank zum Ausdruck bringen.

[1]) Diese Verbindung ist auf anderem Wege von I. J. Rinkes (Chem. Weekbl. **16**, 206. 1918) bereits dargestellt worden. Kp.$_{759}$ 188·6°.

Die Ultraviolettabsorption von Alkali- und Erdalkalihalogeniden, von Zinkjodid, Cadmiumbromid, Cadmiumjodid, Quecksilberbromid und Quecksilberjodid in wässerigen und nichtwässerigen Lösungen.

Von

Ekbert Lederle.

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Instituts für angewandte Chemie Erlangen.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 30.)

Die Elektronenaffinitätsspektren der Halogenionen, ihre Beeinflussbarkeit durch Temperatur und Lösungsmittel werden diskutiert. Die experimentellen Befunde können sämtlich durch die von FRANCK und SCHEIBE gemachten Annahmen gedeutet werden.

Die Halogenide der Elemente der zweiten Nebengruppe des periodischen Systems sind in nichtwässeriger Lösung nur teilweise dissoziiert; ihre Absorption wird den Molekülen zugeordnet. Gestützt auf Beobachtungen TERENINS wird wahrscheinlich gemacht, dass die Photoreaktion bei HgJ_2 zu $HgJ + J$ führt, wobei beide Dissoziationsprodukte auch im angeregten Zustand auftreten können.

Die Ultraviolettabsorption von Halogenionen in Lösung, besonders die des Jodions, wurde von G. SCHEIBE und Mitarbeitern[1]) untersucht und es wurde gefunden, dass dem Jodion in wässeriger Lösung ein Absorptionsmaximum von 2262 Å und einer Höhe von log $k = 4{\cdot}13$ zukommt. Die Messungen wurden dann weiter ins Ultraviolett ausgedehnt[2]) und dabei konnte festgestellt werden, dass sich dem ersten beobachteten Maximum ein zweites von etwa gleicher Höhe anschliesst, dessen Abstand vom ersten Maximum einer Wellenzahl von rund 7600 cm^{-1} entspricht. Diese Beobachtung wurde von G. SCHEIBE[3]) in Analogie gebracht zu den Deutungen, die FRANCK der Absorption von Alkalihalogeniddämpfen auf Grund eigener Untersuchungen[4]) und solcher von ANGERER und MÜLLER[5]) gibt. Danach entspricht die

---

[1]) G. SCHEIBE und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321. 1926. Es liegen ferner noch Messungen von A. HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1096. 1926) und von H. FROMHERZ und W. MENSCHIK [Z. physikal. Ch. (B) **7**, 439. 1930] vor.
[2]) G. SCHEIBE, Chem. Ztrblt. **1927**, II, 2151. [3]) G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. [4]) J. FRANCK, H. KUHN und G. ROLLEFSON, Z. Physik **43**, 155. 1927. [5]) E. v. ANGERER und A. MÜLLER, Physikal. Z. **26**, 643. 1925. Ann. Physik **82**, 39. 1927.

Differenz von 7600 cm^{-1} der Differenz der Energieniveaus von stabilem und metastabilem Zustand des Jodatoms.

J. Franck und G. Scheibe[1]) zeigten nun in einer gemeinsamen Arbeit, dass die Absorptionsspektren der Halogenionen in wässeriger Lösung Elektronenaffinitätsspektren sind und stellten Berechnungen an, die mit den Beobachtungen in Anbetracht der Unsicherheit einzelner Werte in genügender Übereinstimmung stehen[2]). Nach diesen Überlegungen besteht der Elementarakt in der Abtrennung eines Elektrons, die dabei aufzuwendende Energie ist die Summe aus Elektronenaffinität des Halogens, Hydratationsarbeit des Ions und der zur Polarisation der Wassermoleküle aufzuwendenden Energie, vermindert um die Lösungswärmen des entstehenden Jodatoms und des abgetrennten Elektrons.

Ferner wies G. Scheibe[3]) auch noch auf Zusammenhänge hin, die zwischen den Abscheidungspotentialen der Halogenionen und ihrer Ultraviolettabsorption in wässeriger Lösung bestehen.

Wenn diese Überlegungen auch nur in erster Näherung den energetischen Verhältnissen gerecht werden, so ist doch durch die Ausdehnung der Messungen auf das Schumann-Ultraviolett[4]) zweifelsfrei erwiesen, dass die bei den Halogenionen in wässeriger Lösung beobachteten Absorptionsspektren Elektronenaffinitätsspektren sind.

Die den erwähnten Überlegungen zugrunde liegenden experimentellen Ergebnisse sind bisher noch nicht ausführlich veröffentlicht. Dies soll hiermit nachgeholt werden; ferner sind Untersuchungen über Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Absorption angestellt und ausserdem sind die Messungen auch auf nichtwässerige Lösungen der Alkali- und Erdalkalihalogenide, von Zinkjodid, Cadmiumjodid und -bromid und Quecksilberjodid und -bromid ausgedehnt.

1. Die Absorption wässeriger Jodidlösungen.

Bei hinreichender Verdünnung (etwa von 1 norm. abwärts) ist die Absorption des Jodions in wässeriger Lösung innerhalb unserer Messgenauigkeit[5]) unabhängig sowohl vom Kation als auch von der

---

[1]) J. Franck und G. Scheibe, Z. physikal. Ch. **139**, 22. 1928. [2]) L. Pauling (Physic. Rev. **34**, 954. 1929) brachte an diesen Berechnungen eine Korrektur an; diese ändert jedoch im Prinzip nichts an der Deutung des Absorptionsspektrums. [3]) G. Scheibe, Naturw. **17**, 86. 1929. Z. Elektrochem. **35**, 701. 1929. [4]) G. Scheibe, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 355. 1929. [5]) Diese beträgt etwa ±2% im Extinktionskoeffizienten.

Konzentration. Durch Mittelung aus sämtlichen vorgenommenen Messungen wurden für die Absorptionsbanden des Jodions in wässeriger Lösung folgende Werte erhalten:

I. Maximum. $\lambda = 2262 \pm 2$ Å. $\log k$[1]) $= 4{\cdot}13 \pm 0{\cdot}03$.
II. Maximum. $\lambda = 1935 \pm 4$ Å. $\log k = 4{\cdot}13 \pm 0{\cdot}05$.

Es wurden Messungen an LiJ, NaJ, KJ, MgJ_2, SrJ_2, ZnJ_2 und CdJ_2 in wässeriger Lösung ausgeführt, die vollkommen übereinstimmende Werte ergaben.

Geht man bei den Lösungen von NaJ zu sehr hohen Konzentrationen über, so rückt der Anstieg der Absorptionsbande nach längeren Wellen[2]), während das Maximum, wie qualitative Messungen mit Küvetten sehr kleiner Schichtdicke (etwa 1 μ) ergaben, seine Lage behält[3]), was auch FROMHERZ und MENSCHIK (loc. cit.) bestätigen. Für das Maximum liessen sich diese Messungen leider nicht quantitativ durchführen, da infolge unreproduzierbarer Schichtdicke der Fehler im Extinktionskoeffizienten zu gross ausfällt. Doch liess sich für den Beginn der Absorption der Effekt, wie er durch starke Erhöhung der Konzentration hervorgerufen wird, genau verfolgen.

Betrachtet man nun Lösungen von NaJ in konzentrierten Salzlösungen[4]), so findet man den entgegengesetzten Effekt: Die Absorption des Jodions in 9 norm. $CaCl_2$-Lösung rückt nach kürzeren Wellen. Wir haben in dem einen Falle eine Verschiebung der Absorption des Jodions durch Einwirkung von Kationen nach Ultraviolett, im anderen Falle eine Verschiebung nach Rot. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich vielleicht dadurch deuten, dass wir in hochkonzentrierten NaJ-Lösungen Komplexbildung annehmen, während die Wirkung einer konzentrierten $CaCl_2$-Lösung gleichsam als „Lösungsmitteleffekt" aufgefasst werden kann, sei es, dass die Deformation des Jodions durch die Ca^{++}-Ionen erfolgt, oder sei es, dass diese Ca^{++}-Ionen die Wassermoleküle deformieren, die ihrerseits auf die Jodionen einwirken können. Die Annahme einer prinzipiellen Verschiedenheit der beiden Effekte findet ihre Stütze darin, dass wir bei hoher NaJ-Konzentration keine

---

1) $\log k = \log \frac{\frac{J_0}{J}}{c \cdot d}$; c in Mol/Liter, d Schichtdicke in Zentimetern. 2) Vgl. A. HANTZSCH (loc. cit.) und H. FROMHERZ und W. MENSCHIK (loc. cit.). 3) Auch bei konzentrierten CdJ_2-Lösungen wurde dieser Effekt beobachtet. 4) G. SCHEIBE und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321. 1926. FROMHERZ und MENSCHIK, loc. cit.

Verschiebung des Maximums beobachten, während in 9 norm. $CaCl_2$-Lösung das Maximum um 32 Å nach Ultraviolett verschoben wird, was für den reinen Lösungsmitteleffekt charakteristisch ist. v. HALBAN und EISENBRAND[1]) studierten die Veränderungen der Absorption des Nitrations bei hohen Konzentrationen. Dabei fanden sie, dass ein Teil der Kationen, wie Li^+, Na^+, NH_4^+ und K^+, die Absorption nach Ultraviolett, andere, wie Cs^+, Rb^+ und Tetraalkylammonium$^+$ nach Rot verschieben. Sie suchen dieses Verhalten dadurch zu erklären, dass sie annehmen, die nach Rot verschiebenden Kationen besässen grössere Deformierbarkeit als das Nitration.

Es ist aber kaum zulässig, die Lage der Absorption in Wasser als Normallage anzunehmen, da Wasser als starker Dipol die Absorption gelöster Stoffe wesentlich beeinflusst. Sobald wir ein einzelnes Ion in irgendeinem polaren Lösungsmittel auflösen, gerät es in das Feld der Dipole der Lösungsmittelmoleküle und erleidet dadurch in jedem Falle eine Deformation. Die Grösse der Deformation hängt von der Stärke des Feldes, also von der Grösse des Dipolmoments und dem Wirkungsradius der Lösungsmittelmoleküle ab. Auch bei hochkonzentrierten Salzlösungen beruht der Effekt auf der gleichen Ursache; im Prinzip bleibt es das nämliche, ob das absorbierende Ion sich im Feld eines Dipols, eines anderen Ions oder eines assoziierten Ionenpaares befindet, lediglich die Grösse der Deformation hängt von der Ursache des elektrischen Feldes und dem Abstand des Ions von dem Mittelpunkt des Dipols oder des anderen Ions ab. Für organische Moleküle ist gezeigt worden[2]), dass die Absorption in Hexanlösung der Absorption des dampfförmigen ungestörten Moleküls am nächsten kommt, also ohne grossen Fehler als die Normalabsorption des unbeeinflussten Moleküls gelten kann. Leider lässt sich keine Hexanlösung freier Ionen herstellen, und auch im Dampfzustand sind bis jetzt keine derartigen Beobachtungen bekannt geworden.

Gehen wir von der Normallage der Absorption des gasförmigen Nitrations aus, die wir uns bei sehr viel längeren Wellen gemäss den eben entwickelten Anschauungen zu denken haben, so folgen sich nach der Grösse ihrer deformierenden Wirkung eventuell unter Vermittlung der H_2O-Moleküle in natürlicher Reihenfolge bei zunehmender Deformation des Nitrations und wachsender Verschiebung nach Ultra-

[1]) H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. physikal. Ch. (A) **132**, 401. 1928. (A) **146**, 294. 1930. [2]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 586. 1925 usw. F. W. KLINGSTEDT, C. r. **174**, 812. 1922.

violett die Alkaliionen gemäss den Beobachtungen von v. HALBAN und EISENBRAND, wobei sich zufällig das Wasser als Lösungsmittel in seiner Dipolwirkung zwischen Kalium und Rubidium einordnet. Chloroform und Methanol als Lösungsmittel sind von geringerer Dipolstärke, die Absorption in den betreffenden Lösungen liegt daher sinngemäss im Gebiet längerer Wellen. Entsprechend diesen Anschauungen ist es nicht nötig, von verschiedenen Zuständen des Nitrations zu sprechen, die sich in einer Äquidistanz der Banden in verschiedenen Lösungsmitteln äussern soll, in allen beobachteten Fällen befindet sich das Nitration im unangeregten Zustand, der durch die Lichtabsorption ausgelöste Elementarakt ist stets der gleiche, lediglich die dazu erforderlichen Energien sind infolge verschiedenen Deformationsgrades des Nitrations in den einzelnen Lösungen verschieden. Ferner kann in Lösungsmittelgemischen durch Variation der Mischungsverhältnisse[1]) jede Lage der Absorptionsbanden zwischen denen in den reinen Lösungsmitteln erreicht werden, ohne dass etwa Bandenverbreiterung und Erniedrigung des Maximums auftreten, wie das bei Gleichgewichten erforderlich wäre, sondern infolge der MAXWELLschen Verteilung befinden sich in einer solchen Lösung sämtliche absorbierende Teilchen im gleichen mittleren Deformationszustand, der Übergang von dem einen reinen Lösungsmittel zum anderen erfolgt vollkommen kontinuierlich. Es sei hier darauf hingewiesen, dass ein gewisser Gegensatz zwischen Jodion und Nitration besteht; beim Jodion geht die Verschiebung der Absorptionsbande in Alkoholen und konzentrierten Salzlösungen nach der gleichen Seite, während beim Nitration die nichtwässerigen Lösungsmittel in entgegengesetzter Richtung verschieben. Dies hat seine Ursache in der prinzipiellen Verschiedenheit der durch die Lichtabsorption ausgelösten Elementarakte, beim Jodion beeinflussen sekundär die Elektronenaffinitäten der Lösungsmittel die Lage der Absorption, wodurch die Deformationseffekte teilweise überdeckt werden.

Nun ist jedoch zu bedenken, dass wir bei der Absorption stets die Differenz zweier Energieniveaus beobachten. Es ist daher nicht ohne weiteres anzunehmen, dass eine Deformation des Grundzustands auch eine Vergrösserung der Differenz zwischen den Energieniveaus des Grundzustands und des angeregten Zustands mit sich bringt. Die Beobachtung hat jedoch gezeigt, dass da, wo nach der FAJANSschen

---

[1]) Vergl. G. SCHEIBE loc. cit.

Deformationstheorie eine Verfestigung der Elektronenbahnen zu erwarten ist, auch die Differenz der beiden Energieniveaus vergrössert erscheint. LEDERLE und RIECHE[1]) haben an einer Reihe von Ketonen und Peroxyden gezeigt, wieweit hier Übereinstimmung herrscht.

Kurz zusammengefasst kann also gesagt werden, die durch v. HALBAN und EISENBRAND beobachteten Spektraleffekte bei Lösungen des Nitrations können in allen Fällen als reine Deformationseffekte aufgefasst werden, die ihrer Art nach gleich in ihrer Grösse durch die gewählten Versuchsbedingungen bestimmt sind. Solange es aber noch nicht einwandfrei gelungen ist, die einfachen Deformationseffekte, wie sie durch Lösungsmittel hervorgerufen werden, quantitativ zu erfassen, erscheint es wenig aussichtsvoll, die unübersichtlichen Verhältnisse konzentrierter Salzlösungen völlig zu deuten. Und selbst wenn es möglich ist, auf dem von SCHEIBE und LEDERLE[2]) eingeschlagenen Weg den Lösungsmitteleinfluss auch quantitativ zu erklären, so sind bei konzentrierten Salzlösungen doch eine ganze Anzahl von Faktoren zu berücksichtigen, so dass man zunächst wohl schwerlich über mehr als qualitative Erkenntnisse hinausgelangen wird.

Hingegen wäre es sehr interessant, die Absorption des Nitrations in möglichst vielen organischen Lösungsmitteln zu studieren, da hier Gelegenheit geboten ist, die Deformationseffekte bei einem Ion genau zu beobachten, ohne dass sie durch Sekundäreffekte, wie weiter unten beim Jodion gezeigt werden soll, gestört werden.

2. Temperaturabhängigkeit der Absorption der Halogenionen.

Fig. 1 zeigt die Absorption der Halogenionen bei den Temperaturen von 17° und 75°[3]). Ordinate ist der Logarithmus des dekadischen Extinktionskoeffizienten k, Abszisse ist die reziproke Wellenlänge in cm^{-1}. Es zeigt sich, dass bei Erhöhung der Temperatur die erste Absorptionsbande nach längeren Wellen verschoben wird. Greifen wir auf die Vorstellungen FRANCKS und SCHEIBES (loc. cit.) zurück, so sehen wir, dass mitbestimmend für die Lage der Absorptionsbande auch die Hydratationswärme des Ions ist. Temperaturerhöhung wirkt der Orientierung der Dipole entgegen, zur Lostrennung des Elektrons

[1]) E. LEDERLE und A. RIECHE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2573. 1929. [2]) G. SCHEIBE und E. LEDERLE, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 247. 1929. [3]) G. SCHEIBE, Naturw. **17**, 86. 1929. Z. Elektrochem. **35**, 701. 1929.

wird daher weniger Energie benötigt, die Absorption rückt nach längeren Wellen. Bis jetzt lässt sich für die Erniedrigung der ersten Absorptionsbande bei 75° keine verständliche Erklärung geben, ebensowenig dafür, dass die zweite Bande nicht verschoben erscheint.

Sowohl durch die Genauigkeit der Methode an sich als auch durch die Tatsache, dass bei der photographischen Methode der Absorptionsmessung nach Scheibe Horizontalschnitte gleichzeitig durch beide

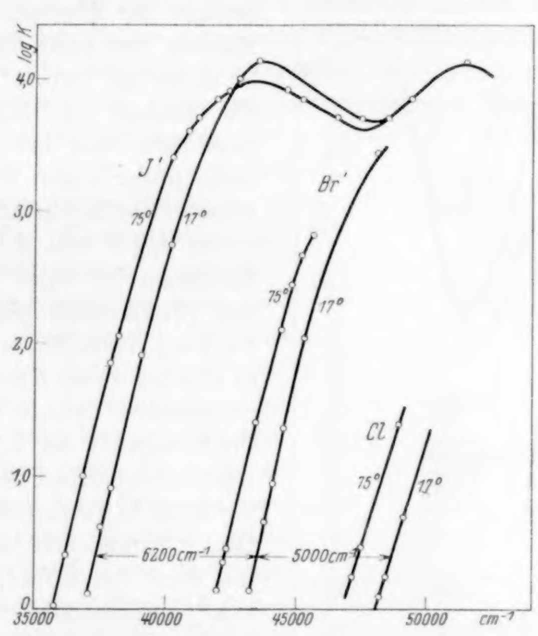


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der Absorption der Halogenionen in wässeriger Lösung.

Absorptionsbanden gelegt werden, ist es ausgeschlossen, dass die beobachteten Effekte nicht reell sind. Eine nähere Diskussion möchten wir verschieben, bis Messungen für eine grössere Zahl von Temperaturen und für verschiedene Ionen vorliegen.

Fig. 1 zeigt ferner, dass am ansteigenden Ast der Absorptionsbanden der Temperatureffekt für Brom- und Chlorion auch in bezug auf die Grösse dem des Jodions entspricht. Über die Ähnlichkeit dieses Verhaltens mit dem der Abscheidungspotentiale vgl. G. Scheibe, loc. cit.

3. Alkoholische Lösungen von Alkali- und Erdalkalijodiden.

Gehen wir zu Lösungen der Jodide in den Alkoholen über, so finden wir in der Reihenfolge Methanol, Äthanol, Propanol zunehmende Verschiebung nach kürzeren Wellen gegenüber der Lage in Wasser. Fig. 2 zeigt diese Effekte. Das kurzwellige Maximum ist lediglich bei der Lösung von *NaJ* in Methanol noch fassbar, es ist ebenfalls nach Ultraviolett verschoben, erscheint aber bedeutend erhöht; ausserdem beträgt der Abstand der beiden Maxima nur noch 6900 cm^{-1}, er ist daher um 700 cm^{-1} zu gering. Die Lösung in Äthanol zeigt gleichfalls, dass das zweite Maximum höher liegen muss als bei Wasser- und Methanollösung. Bei einem log k von 4·157 ist das Maximum bei einer Wellenlänge von 1975 Å noch nicht erreicht. Es kann vermutet werden, dass es sich bei dieser Erscheinung um die gleichen Effekte handelt, wie sie Scheibe[1]) bei Lösungen von Alkylbenzolen in Chloroform und vor allem in Tetrachlorkohlenstoff fand. Vergleichen lässt sich damit auch der Effekt, den Rössler[2]) an Lösungen von Aceton in CCl_4 beobachtete und der von Wolf und Lederle[3]) bestätigt wurde. Obwohl die Absorption von Aceton in einem unpolaren Lösungsmittel wie CCl_4 angenähert die gleiche Absorption besitzen sollte wie etwa in Hexan oder Heptan, zeigt sich die Absorptionsbande deutlich nach längeren Wellen verschoben, während polare Lösungsmittel von der Normallage in Hexan aus nach Ultraviolett verschieben. Es erscheint wahrscheinlich, dass das CCl_4-Molekül durch polare Gruppen

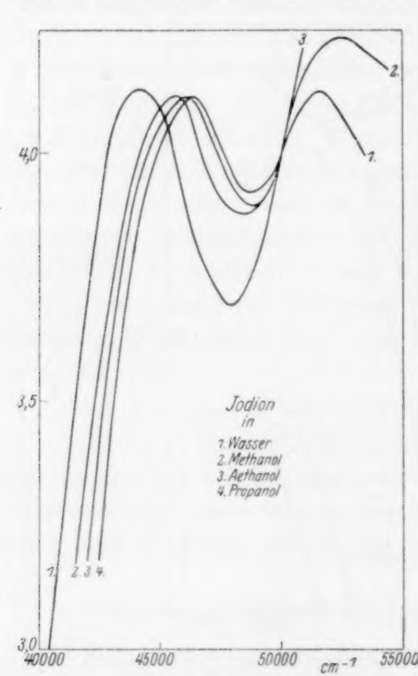


Fig. 2. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorption des Jodides.

---

1) G. Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2617. 1926. 2) G. Rössler, Diss., Erlangen 1925. 3) K. L. Wolf und E. Lederle, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929.

polarisiert wird und so seine Absorption verändert. Interessant ist der Vergleich mit Dipolmessungen: WOLF und LEDERLE[1]) fanden, dass Aceton in CCl_4 scheinbar ein höheres Dipolmoment besitzt, nämlich $2{\cdot}84$ statt $2{\cdot}72 \cdot 10^{-18}$, ebenso fand HEDESTRAND[2]) $2{\cdot}88 \cdot 10^{-18}$. Eine endgültige Deutung lässt sich vorerst noch nicht finden, auf dem gezeigten Weg scheint sie jedoch möglich zu sein.

Die Lage des ersten Maximums der Absorption des Jodions in Wasser 2262 Å, Methanol 2191 Å, Äthanol 2170 Å und Propanol 2156 Å folgt der kleiner werdenden Dielektrizitätskonstante und erscheint, da die Alkohole ohne Kettenverzweigung gleiches Dipolmoment besitzen, als Folge der mit wachsender Molekülgrösse sich verringernden Dipolwirkung. Betrachten wir die von FRANCK und SCHEIBE aufgestellte Gleichung für die für den Elementarakt der Elektronenabtrennung erforderliche Energiesumme, so wäre entsprechend abnehmender Solvatationsarbeit des Jodions in den Alkoholen eine Verschiebung der Absorption nach Rot zu erwarten. Da wir jedoch über die tatsächlichen Grössen der Lösungswärmen von Atom und Elektron keine Aussage machen können, lässt sich nur vermuten, dass diese mit negativem Vorzeichen in die Gleichung eingehenden Energien den durch Verminderung der Solvatationsarbeit des Jodions zu erwartenden Effekt nicht nur kompensieren, sondern sogar die Verschiebungsrichtung umdrehen.

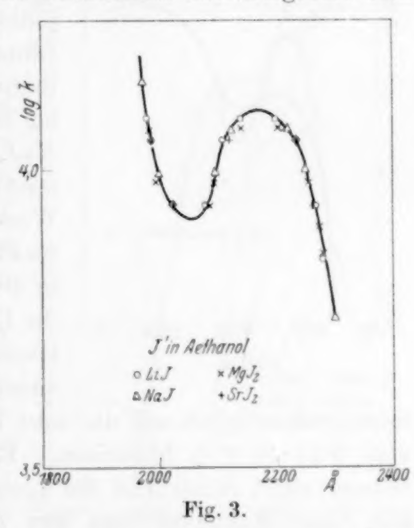


Fig. 3.

Fig. 3 bringt die Messpunkte der Absorptionsmessungen an LiJ, NaJ, MgJ_2 und SrJ_2 in äthylalkoholischer Lösung; innerhalb der Messfehler ist die Absorption sämtlicher Salze identisch. Auch in Äthanol ist also in verdünnter Lösung die Absorption vom Kation völlig unabhängig.

---

[1]) K. L. WOLF und E. LEDERLE, Z. physikal. Ch. (B) 2, 39. 1929.
[2]) G. HEDESTRAND, Z. physikal. Ch. (B) 2, 428. 1929.

4. Lösungen von NaJ und KJ in Acetonitril.

Während wir im allgemeinen beobachten, dass Wasser als Lösungsmittel die stärkste Dipolwirkung auf die Absorption gelöster Stoffe ausübt, d. h. von der Normallage in Hexan aus verschiebt Wasser die Absorptionsbande am stärksten, so können wir bei Lösungen von Natrium- und Kaliumjodid in Acetonitril feststellen (Fig. 4), dass die langwellige Absorptionsbande des Jodions noch weiter nach längeren Wellen verschoben ist als in Wasser. Nach seiner Dielektrizitätskonstante sollte sich Acetonitril zwischen Methanol und Äthanol einordnen, wie das bei der Absorption anderer Stoffe, z. B. Äthyljodid[1]), auch der Fall ist[2]). Bei der Lösung von Jodionen in Acetonitril finden wir ein Maximum bei 2444 Å mit $\log k = 3{\cdot}95$ sowohl bei KJ wie bei NaJ. Die Erniedrigung des Maximums lässt sich vielleicht teilweise auf etwaigen Wassergehalt des Lösungsmittels zurückführen, doch sind Veränderungen in der Höhe auch sonst beobachtet. Für die Lage der Absorption der Acetonitrillösung der Jodide lässt sich noch keine einwandfreie Deutung beibringen, es liesse sich lediglich auf das sehr hohe Dipolmoment des Acetonitrils von $3{\cdot}11 \cdot 10^{-18}$ [3]) hinweisen. Ein Zusatz von 30 Gewichtsproz. Wasser stellt annähernd die normale Absorption in Wasser wieder her. Das Maximum liegt hier bei 2281 Å, gegenüber 2262 Å in Wasser. Bei Zusatz der gleichen Menge Wasser zu einer Lösung von CdJ_2 in Acetonitril verschwindet die ursprüngliche Absorptionskurve nicht so vollständig wie bei der NaJ-Lösung. Die Deutung dieser Erscheinung ist in Ausführungen weiter unten enthalten.

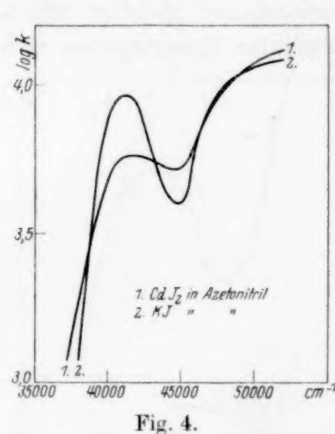


Fig. 4.

5. Die Absorption wässeriger und alkoholischer Bromid- und Chloridlösungen.

Die Ultraviolettabsorption der Lösungen von Bromiden und Chloriden wurde nicht so eingehend untersucht wie die des Jodions,

[1]) G. Scheibe und E. Lederle, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.
[2]) Siehe auch CdJ_2 in den verschiedenen Lösungsmitteln, Abschn. 8.
[3]) O. Werner, Z. physikal. Ch. (B) 4, 371. 1929.

was vor allem seinen Grund in den experimentellen Schwierigkeiten hat, da die Absorptionsbanden im kurzwelligen Ultraviolett liegen. Fig. 1 zeigt die ansteigenden Äste der Absorptionsbanden. Wie kürzlich G. Scheibe (loc. cit.) in seiner Arbeit über die Absorption der Halogenionen im Schumann-Ultraviolett zeigte, sind diese Spektren ebenfalls Elektronenaffinitätsspektren der gelösten Halogenionen.

In äthylalkoholischer Lösung erscheint die Absorptionsbande des *NaBr* ebenfalls wie die der Jodide nach kürzeren Wellen verschoben, auch die Grösse der Bandenverschiebung entspricht annähernd dem beim Jodion beobachteten Effekt (Fig. 5).

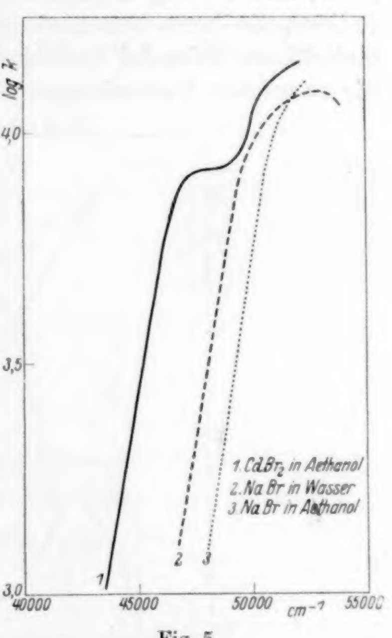


Fig. 5.

6. Die Alkylhalogenide.

Ganz anders als bei Jod- und Bromion sieht die Absorption der Alkylhalogenide aus. Das Maximum der Absorption liegt weiter im langwelligen Ultraviolett als das der Ionen, ausserdem konnte nur ein Maximum beobachtet werden. Dieses liegt für Jodäthyl bei 2560 Å und für Bromäthyl bei etwa 1960 Å, beide in äthylalkoholischer Lösung. Die Höhe der Absorptionskurve ist $\log k = 2{\cdot}5$. Demnach müssen wir hier einen ganz anderen Elementarakt, der durch die Lichtabsorption ausgelöst wird, annehmen als bei den Ionen. Herzberg und Scheibe[1]) vermuten, dass durch die Aufnahme des Lichtquants in diesem auch bei gasförmigem Halogenid kontinuierlichen Absorptionsband das Molekül in seine Bestandteile CH_3 und angeregtes Jodatom dissoziiert; diese Auffassung findet eine Stütze durch Beobachtungen von Iredale[2]), der die Quantenausbeute bei der photochemischen Zersetzung von Äthyljodid bestimmt und für alle Wellenlängen zwischen 2480 und 3650 Å annähernd die Quantenausbeute 1 findet.

[1]) G. Herzberg und G. Scheibe, Trans. Farad. Soc. **25**, 716. 1929. Z. physikal. Ch. (B) **7**, 390. 1930. [2]) Th. Iredale, J. physical Chem. **33**, 290. 1929.

Auch das Verhalten der Alkylhalogenide in verschiedenen Lösungsmitteln ist dem der Ionen entgegengesetzt. Nimmt man die Lage in Hexan als Normallage, so verschieben polare Lösungsmittel die Absorptionsbande des Äthyljodids nach kürzeren Wellen.

7. Nichtwässerige Lösungen von Zinkjodid, Cadmiumjodid und Quecksilberjodid.

Die bisher betrachteten Jodide bilden im festen Zustand Ionengitter, ihre Lösungen zeigen stets die Absorption des solvatisierten Jodions, die durch verschiedene Kationen bei den betrachteten Konzentrationen keinerlei Veränderung erfährt. Anders wird das, wenn wir zu solchen Verbindungen übergehen, die in Schichtengittern kri-

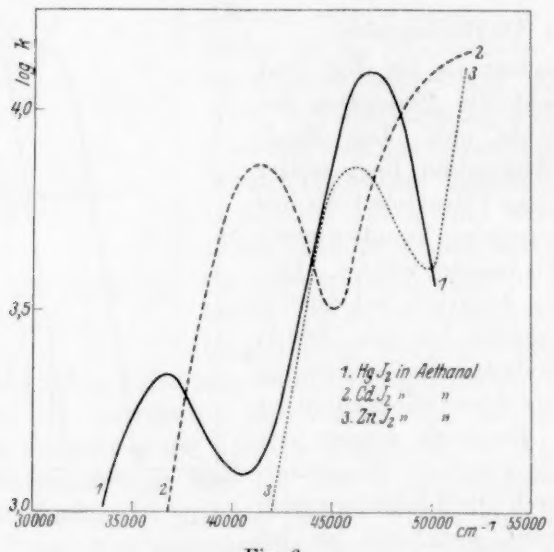


Fig. 6.

stallisieren wie CdJ_2, $CdBr_2$, ZnJ_2 und HgJ_2. Ihre Absorption in äthylalkoholischer Lösung zeigen die Fig. 5 und 6. Während CdJ_2 und ZnJ_2 in verdünnter wässeriger Lösung, wie oben bereits erwähnt, die normale Absorption des Jodions besitzen, liegen die Verhältnisse in nichtwässerigen Lösungsmitteln anders. Wir kennen den Aufbau der Schichtengitter aus der Röntgenanalyse und wissen, dass innerhalb der einzelnen Schichten die Bindungen diamantartig sind, während die Schichten durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehalten werden. Bei der Auflösung eines Kristalls vom Schichtengittertypus

werden zunächst die einzelnen Schichten, die sich ja durch besonders leichte Spaltbarkeit auszeichnen, durch die polaren Kräfte der Lösungsmittel getrennt, dann tritt bei hinreichender Verdünnung Dissoziation der Neutralmoleküle in die Ionen auf. An Hand der nachstehenden Tabelle, die die Leitfähigkeiten von methylalkoholischen CdJ_2-Lösungen verschiedenen Verdünnungsgrades angibt, lässt sich dieser Vorgang verfolgen:

Leitfähigkeit von CdJ_2 in Methanol[1]).

$V =$ 10	50	100	200	400	800	1600	5000	10000	100000
$\mu_v =$ 12·4	13·7	14·4	15·0	17·4	20·5	24·5	40·0	49·2	63·0

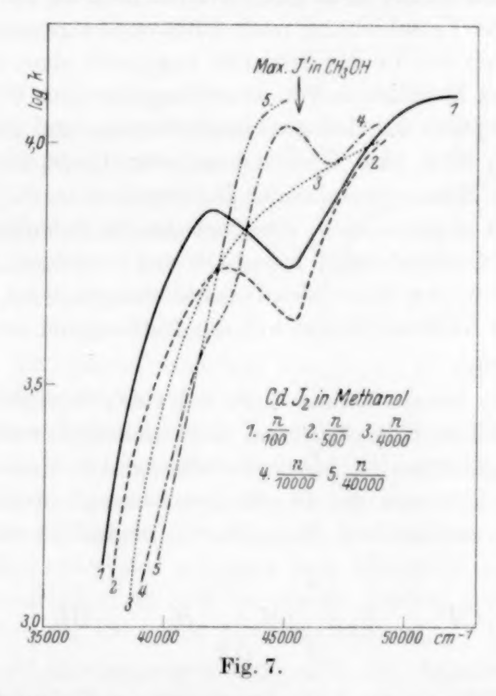


Fig. 7.

Fig. 7 zeigt die Verdünnungseffekte bei der Lösung von CdJ_2 in Methanol. Es sind die Absorptionskurven von $^1/_{100}$, $^1/_{500}$, $^1/_{4000}$, $^1/_{10000}$ und $^1/_{40000}$ norm. Lösungen eingetragen. Die erste langwellige Bande erniedrigt sich bei fortschreitender Verdünnung, bis schliesslich die Absorption des Jodions in Methanol sichtbar wird. Der gleiche Effekt lässt sich auch in Äthanol verfolgen.

[1]) Jones und Mahin, Bull. Carn. Inst. **80**, 41. 1907.

Die Absorption von $CdBr_2$ in äthylalkoholischer Lösung bringt Fig. 5. Das Maximum ist hierbei nicht so deutlich ausgeprägt; auf die Ursache werden wir weiter unten zu sprechen kommen.

Es ist nun zu untersuchen, wie die Absorption der in Schichtengittern kristallisierenden Halogenide zu deuten ist.

8. Diskussion der an Zinkjodid, Cadmiumjodid und Quecksilberjodid gewonnenen Messergebnisse.

Zunächst können wir feststellen, dass die Absorption der nichtwässerigen Lösungen dieser drei Halogenide auf das Halogen zurückzuführen ist: Die Absorption des Cadmiumbromids in Äthanol zeigt etwa die gleiche Verschiebung nach Ultraviolett gegenüber der Cadmiumjodidlösung wie die des Bromions gegenüber dem Jodion. Ferner erweist sich das Metallatom von ausschlaggebendem Einfluss auf die Lage der Absorption des Halogens im Spektrum, und zwar findet von Quecksilber zu Zink eine Verschiebung der Absorptionsbande nach Ultraviolett im Sinne zunehmender Deformation statt. Es wird wohl im allgemeinen angenommen, dass bei den in Schichtengittern kristallisierenden Verbindungen innerhalb der einzelnen Schichten die Bindungen der Atome reine Elektronenbindungen seien, doch können wir nicht ohne weiteres daraus auf die Bindungsart im gelösten Zustand schliessen.

Es ist nun bekannt, dass z. B. bei CdJ_2 Komplexbildung auftreten kann. Diese Komplexe sind wohl elektrisch neutrale Gebilde, doch besitzen sie sicherlich Momente höherer Art; nach diesen Multipolen richten sich nun die Dipole der Lösungsmittelmoleküle aus, wobei folgende solvatisierte Komplexe auftreten können:

$$\text{I.}\ \left[\begin{matrix} J & & J \\ & Cd & \\ J & & J \end{matrix}\right] Cd \qquad \text{II.}\ \left[\begin{matrix} J & & OR \\ & Cd & \\ J & & OR \end{matrix}\right] H_2 \qquad \text{III.}\ \left[\begin{matrix} J & & OH \\ & Cd & \\ J & & OH \end{matrix}\right] R_2$$

I ist die bisher in der Literatur vertretene Formel für die Selbstkomplexbildung, II und III ergeben sich aus den MEERWEINschen Anschauungen über die Ansolvosäuren[1]) entsprechend den beiden Dissoziationsmöglichkeiten der Alkohole:

$$1.\ ROH \rightleftarrows R^+ + OH^-,$$
$$2.\ ROH \rightleftarrows RO^- + H^+.$$

[1]) H. MEERWEIN, Lieb. Ann. 455, 227. 1927.

Für Wasser sind II und III natürlich identisch. Mit Hilfe der Absorption allein lässt sich jedoch keine Entscheidung treffen, welche der drei möglichen Formen in der Lösung vorliegen und das Absorptionsspektrum verursachen.

Getman und Gibbons[1]) bestimmten die Leitfähigkeit von CdJ_2 in Methanollösungen hoher Konzentration. Fig. 8 zeigt die Äquivalentleitfähigkeiten verschiedener Lösungen bei 25° aufgetragen gegen die dritte Wurzel aus der Verdünnung. Von der Verdünnung Null an steigt die Leitfähigkeit zunächst stark an, bei $v \sim 5$ biegt die Kurve um, verläuft nur noch schwach geneigt, um bei $v \sim 50$ wieder stark anzusteigen. Wir können diese Beobachtungen ungefähr so deuten: Bei höchsten Konzentrationen liegt ein Komplex vor, der erheblich zur Leitfähigkeit beiträgt, bei fortschreitender Verdünnung zerfällt der Komplex in solche Anteile, die nicht zur Leitfähigkeit beitragen, also in neutrale Moleküle, bei noch stärkerer Verdünnung wächst die Leitfähigkeit wieder, die neutralen Gebilde dissoziieren in die Ionen. Es besteht natürlich ständig ein Gleichgewicht zwischen dem selbst dissoziationsfähigen Komplex, seinen Zerfallsprodukten und den daraus sich bildenden Ionen. Die Leitfähigkeitskurve der Fig. 8 setzt sich dementsprechend bei geringem Verdünnungsgrad additiv aus den Beiträgen der einzelnen Bestandteile zusammen; aus diesem Grunde beobachten wir auch kein Minimum an der Stelle, wo der Komplex zerfallen ist und der starke Anstieg der Kurve infolge der Dissoziation der neutralen Moleküle beginnt.

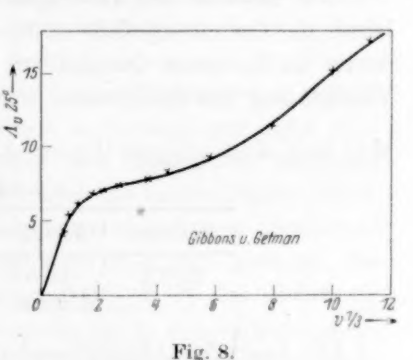


Fig. 8.

Mit diesen Anschauungen lässt sich die Annahme der Selbstkomplexbildung schwer vereinbaren, denn ein dissoziierter Komplex $(CdJ_4)^{2-}\ Cd^{2+}$ wird sich bei fortschreitender Verdünnung kaum in zwei neutrale CdJ_2-Moleküle verwandeln. Dagegen lassen sich die Meerweinschen Anschauungen sehr wohl hier vertreten. Die bei hohen Konzentrationen gebildete Ansolvosäure dissoziiert in ihre Ionen, bei fortschreitender Verdünnung zerfällt die Ansolvosäure

[1]) F. H. Getman und V. L. Gibbons, J. Am. chem. Soc. **37**, 1990. 1915.

$$\left[\begin{matrix} J & & OR \\ & Cd & \\ J & & OR \end{matrix}\right]^{2-} + 2\,H^+ \rightleftarrows 2\,ROH + CdJ_2$$

und es bildet sich das undissoziierte CdJ_2-Molekül, das bei weiterer Verdünnung selbst dissoziiert in $Cd^{++} + 2J^-$. Es ist jetzt die Frage zu klären, wie wir die beobachtete Absorption von CdJ_2 in methylalkoholischer Lösung deuten können. Die höchstkonzentrierte gemessene Lösung war $^1/_{100}$ mol.; die Ansolvosäure ist dabei, wie aus der Leitfähigkeitskurve zu ersehen ist, nicht mehr beständig. Es kommt daher für die Absorption nur das CdJ_2-Molekül in Frage.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Lage der Absorptionsbande des Cadmiumjodids ist von geringer Grösse im Vergleich zu der durch die Kationen Quecksilber, Cadmium und Zink hervorgerufenen Verlagerung des Spektrums.

Maxima der langwelligen Absorptionsbande von gelöstem Cadmiumjodid.

Methanol	Acetonitril	Äthanol	Propanol
2388 Å	2405 Å	2418 Å	2421 Å

Mittlerer Fehler ± 5 Å.

Die Lage der Absorptionsbanden und der Einfluss des Lösungsmittels zeigen, dass in nichtwässerigen Lösungen die undissoziierten Moleküle der Bromide und Jodide von Cadmium und Quecksilber vorliegen.

Terenin[1]) untersuchte die Lichtemission, die von Dämpfen dieser Verbindungen bei Anregung mit kurzwelliger Strahlung ausgeht. Seine Ergebnisse sind kurz zusammengefasst folgende: Er findet für dampfförmiges Quecksilberjodid zwei Anregungsgebiete im kurzwelligen Ultraviolett mit einem Abstand, der etwa der Differenz $2\,{}^2P_1 - 2\,{}^2P_2$ des Jodatoms entspricht. Nach Ansicht Terenins entstehen dabei angeregte HgJ-Moleküle, die ihre Anregungsenergie in Form langwelliger Strahlung wieder abgeben. Aussehen und Intensitätsverteilung des emittierten Bandensystems sind gänzlich unabhängig davon, in welchem der beiden Gebiete angeregt wird. Bei Cadmiumjodid liess sich das gleiche feststellen, während Zinkjodid nur ein Anregungsgebiet im äussersten Ultraviolett aufweist. Quecksilberbromid zeigt

[1]) A. Terenin, Z. Physik 44, 713. 1927.

ein auffallend breites Anregungsgebiet, so dass die Wahrscheinlichkeit nahe liegt, dass durch die kleine Termdifferenz von stabilem und metastabilem Bromatom die beiden zu erwartenden Anregungsgebiete ineinander übergehen.

Vor allem ist bemerkenswert, dass das Maximum des langwelligen Anregungsgebiets bei HgJ_2 fast genau die gleiche Wellenlänge besitzt wie das von uns beobachtete zweite (höhere) Absorptionsmaximum des gelösten HgJ_2-Moleküls.

Da nach Terenin die beiden Anregungsgebiete in ihrer Wirkung völlig gleich sind, können wir annehmen, dass es sich um Absorptionsbanden annähernd gleicher Intensität handelt. Es erscheint somit kaum möglich, dass in Lösung die Absorptionsbanden derartig nach längeren Wellen verschoben werden, dass die beiden von uns beobachteten Banden mit den Anregungsgebieten Terenins identisch wären, zumal die erste Absorptionsbande in Lösung nur etwa 20% der Intensität der kurzwelligeren besitzt. Es kann daher vermutet werden, dass bei Ausdehnung der Messungen ins kurzwelligere Ultraviolett in Lösung noch ein drittes Absorptionsband von annähernd gleicher Höhe wie das zweite gefunden wird in einem Abstand, der bestimmt sein muss durch die Differenz $2\,^2P_1 - 2\,^2P_2$ des Jodatoms.

Fig. 9 zeigt nun die Absorption von $HgBr_2$ in äthylalkoholischer Lösung. Da es sich hierbei nur um eine orientierende Messung handelt, liegen nur einige wenige Messpunkte vor, so dass die Kurvenführung immerhin eine gewisse Willkürlichkeit besitzt. Sicher ist jedoch, dass die Lösung des $HgBr_2$ bei $\log k$ etwa 3·4 (also ungefähr in gleicher Höhe wie bei HgJ_2) ein sehr breites Maximum zwischen 41000 und 44000 cm^{-1} besitzt, auf das wieder ein steiler Bandenanstieg folgt. Die Breite dieses Maximums lässt darauf schliessen, dass, wie auch bei der Absorption des Bromions im Schumann-Ultraviolett Scheibe[1]) zeigte, hier zwei Maxima sich überlagern. Diesem Effekt ist in Fig. 9 Rechnung getragen, die Absorptionsbande ist in zwei Banden zerlegt, deren Maxima einen Abstand von 3200 cm^{-1} erreichen. Ferner ist auch noch die Lage des von Terenin bestimmten Maximums des Anregungsgebiets der Emission von $HgBr_2$ eingetragen; es hat den Anschein, als ob in Lösung die Absorption wenig nach kürzeren Wellen verschoben ist. Der von uns beobachtete Wiederanstieg der Absorption ist dem Absorptionsgebiet zuzuordnen, das die Emission des

[1]) G. Scheibe, loc. cit.

$HgBr_2$ anregt. Übertragen wir diese Wahrnehmungen nun auf die Lösung von HgJ_2, so können wir vermuten, dass neben der langwelligen niedrigen Absorptionsbande eine weitere gleicher Höhe auch hier wie bei $HgBr_2$ vorhanden sein wird, die jedoch von der nachfolgenden höheren Absorptionsbande verdeckt wird.

Die Wahrnehmungen bei CdJ_2 und $CdBr_2$ sprechen ebenfalls für die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme (Fig. 5 und 6).

TERENIN nimmt an, dass die Emission des von ihm beobachteten Bandensystems auf das HgJ-Molekül zurückzuführen ist. Dementsprechend hätten wir einen Zerfall des Moleküls in $HgJ + J$ anzu-

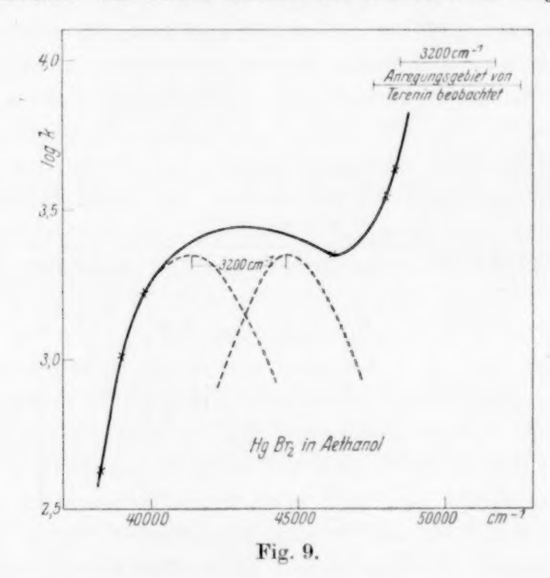


Fig. 9.

nehmen. Unter Berücksichtigung der möglichen Anregungsstufen erhalten wir für die Photoreaktion folgende vier Gleichungen:

1. $HgJ_2 + h\nu \rightarrow HgJ + J$,
2. $HgJ_2 + h\nu \rightarrow HgJ + J^*$,
3. $HgJ_2 + h\nu \rightarrow HgJ^* + J$,
4. $HgJ_2 + h\nu \rightarrow HgJ^* + J^*$.

Der Reaktion nach Gleichung 1 entspricht die von uns bei 2725 Å beobachtete Absorptionsbande des gelösten Moleküls, der Zerfall nach Gleichung 2 würde sich in einer von der ersten um 7600 cm^{-1} entfernten Bande äussern, die durch die nachfolgende jedoch verdeckt wird. Ihre Existenz ist durch die Beobachtungen bei $HgBr_2$ wahr-

scheinlich gemacht. Nach Gleichung 3 und 4 werden angeregte HgJ-Moleküle gebildet; die beiden Absorptionsgebiete, von denen in Lösung nur das langwelligere bis jetzt beobachtet ist, hätten einen Abstand von 7600 cm^{-1}, entsprechend der für die Anregung des Jodatoms nach 4 mehr aufzuwendenden Energie. Die Absorptionsgebiete 3 und 4 sind identisch mit den von TERENIN beobachteten Anregungsgebieten für die Emission.

Der Elementarvorgang, der durch die Lichtabsorption des HgJ_2-Moleküls ausgelöst wird, wäre nach diesen Vorstellungen folgender:

Das HgJ_2-Molekül dissoziiert in $HgJ + J$, wobei jedes der Dissoziationsprodukte in angeregtem Zustand auftreten kann.

Da dem Verhalten der zuletzt betrachteten Halogenide nach HUND[1]) ein mehrdeutiger Übergang in getrennte Gebilde zugrunde liegen kann, bleibt vorläufig unentschieden, ob vor der Dissoziation ein Atom- oder ein Ionenmolekül vorlag. Wenn wir den Beobachtungen an einer äthylalkoholischen Lösung von $HgBr_2$ volles Gewicht beilegen dürfen, so sprechen die Tatsachen gemäss den FRANCKschen Anschauungen und seinen Beobachtungen an Alkalihalogeniden für das Vorliegen von Ionenmolekülen. Endgültige Entscheidung kann jedoch erst die Aufstellung der Potentialkurven bringen.

9. Messmethode und Reinigung der verwandten Substanzen.

Die Absorptionsaufnahmen erfolgten ausnahmslos mit dem Zeissschen Quarzspektrographen für Chemiker. Bis herunter zu Wellenlängen von 2150 Å wurde nach der SCHEIBEschen Methode gearbeitet: rotierender Sektor, HÜFNER-Rhombus und als Lichtquelle Eisenbogen oder Kupfereisenbogen. Die Belichtungsdauer bewegte sich je nach dem angewandten Sektorausschnitt zwischen 10 Sekunden und 5 Minuten. Bei Messungen im äussersten Ultraviolett gelangte die HENRIsche Methode zur Anwendung. Als Lichtquelle diente dabei bis 1990 Å der kondensierte Funke zwischen zwei Messingelektroden, unterhalb 1990 bis 1856 Å wurde mit Aluminium- oder Zinnelektroden gearbeitet. Belichtungsdauer 40 Sekunden bis 8 Minuten. Die Technik der Messmethode findet sich im Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden[2]) ausführlich beschrieben.

---

[1]) F. HUND, Z. Elektrochem. **34**, 519. 1928. [2]) E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 2/II, S. 2337. 1929. G. SCHEIBE, Photographische Absorptionsspektrophotometrie.

Gelegentlich wurden besonders bei höheren Konzentrationen Quarzküvetten von 10·7 und 50·2 μ Schichtdicke benutzt. Ihre Eichung erfolgte mit alkoholischer Phenanthrenlösung, die Werte waren innerhalb 2 % reproduzierbar. Kleinere Küvetten zu 5 und 1 μ ergaben bei der Eichung zu grosse Schwankungen, so dass sie nur zu rein qualitativen Aufnahmen brauchbar waren.

Das verwendete Wasser war sorgfältig bereitetes destilliertes Wasser oder Leitfähigkeitswasser. Die Alkohole wurden 48 Stunden über frisch gebranntem Kalk gekocht und dann mit Kolonne destilliert. Der Wassergehalt von Methanol und Äthanol wurde durch Leitfähigkeitsmessungen von Pikrinsäurelösungen zu unter 2‰ ermittelt.

Acetonitril wurde mehrmals über Phosphorpentoxyd destilliert.

Die Substanzen, deren Absorption gemessen wurde, erfuhren verschiedene Behandlung:

1. Natriumjodid wurde als purissimum pro analysi von Kahlbaum bezogen und erwies sich ohne weiteres verwendbar. Produkte, die durch mehrfaches Umkristallisieren bzw. Ausfällen mit Alkohol gereinigt wurden, zeigten keine Veränderung der Absorption gegenüber dem Kahlbaumschen Produkt.

2. Kaliumjodid, Cadmiumjodid, Quecksilberjodid, Natriumbromid, Cadmiumbromid und Natriumchlorid wurden mehrmals aus Wasser bzw. Alkohol umkristallisiert.

3. Lithiumjodid, Strontiumjodid und Magnesiumjodid von Kahlbaum „für wissenschaftliche Arbeiten“ wurden im Exsiccator getrocknet und der Gehalt an Jod titrimetrisch bestimmt. Da nur am Maximum gemessen wurde, kamen kleine Verunreinigungen nicht in Betracht.

4. Zinkjodid wurde sorgfältig sublimiert, wobei es in grossen farblosen Nadeln erhalten wurde; es erwies sich schon nach zweimaligem Sublimieren als optisch rein.

Zusammenfassung.

1. Die Elektronenaffinitätsspektren wässeriger und alkoholischer Alkali- und Erdalkalihalogenidlösungen wurden bis 1860 Å gemessen.

2. In verdünnten Lösungen ist die Absorption dieser Halogenide unabhängig vom Kation, erst bei sehr hohen Konzentrationen (NaJ) macht sich auftretende Komplexbildung durch Verbreiterung der Absorptionsbande am ansteigenden Ast bemerkbar, während das Maximum keine Verschiebung erfährt.

3. Die Absorptionsbanden des Jodions in Acetonitrillösung erscheinen gegenüber ihrer Lage in Wasser nach längeren Wellen verschoben, was mit dem hohen Dipolmoment des Acetonitrils in Zusammenhang stehen kann.

4. Die Absorption unpolar gebundenen Halogens in den Alkylhalogeniden weicht wesentlich von den Elektronenaffinitätsspektren der Halogenionen ab.

5. Alkoholische Lösungen von Zinkjodid, Cadmiumjodid und Quecksilberjodid zeigen andere Absorption als die entsprechenden Lösungen der Alkali- und Erdkalalijodide.

6. An methylalkoholischer Lösung von CdJ_2 wird an Hand von Absorptions- und Leitfähigkeitsmessungen der Verdünnungseffekt diskutiert und auf Grund der Tatsache, dass CdJ_2 imstande ist Ansolvosäuren zu bilden, wird für den Verdünnungseffekt folgende Darstellung vorgeschlagen:

$$\left[\begin{matrix} J & & OR \\ & Cd & \\ J & & OR \end{matrix}\right]^{2-} 2H^{+} \rightleftarrows [CdJ_2]\,\text{solv.} \rightleftarrows Cd^{++}_{\text{solv}} + 2\,J^{-}_{\text{solv}}\,.$$

7. Es wird die Absorption von CdJ_2 in Methanol, Äthanol, Propanol und Acetonitril gemessen.

8. Die an nichtwässerigen Lösungen von ZnJ_2, $CdBr_2$, CdJ_2, $HgBr_2$ und HgJ_2 beobachteten Absorptionsbanden werden den neutralen Molekülen zugeschrieben.

9. An dem Beispiel von HgJ_2 wird wahrscheinlich gemacht, dass die Photoreaktion zur Bildung von $HgJ + J$ führt, wobei beide Dissoziationsprodukte auch im angeregten Zustand auftreten können.

Herrn Prof. Dr. G. Scheibe sage ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung und die Bereitstellung der Apparaturen und der Mittel meinen verbindlichsten Dank.

Die Dielektrizitätskonstante der gasförmigen Blausäure und ihr Dipolmoment.

Von

Karl Fredenhagen und Fritz Maske.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 30.)

Die Dielektrizitätskonstante überhitzten Blausäuredampfes wurde im Temperaturintervall von 30° bis 200° C gemessen. Die daraus errechneten Molekularpolarisationen der Blausäure lassen sich zwischen 95° und 200° C durch die bekannte DEBYEsche Formel darstellen. Das Dipolmoment der Blausäure ergibt sich zu $2{\cdot}1 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.

Nachdem K. FREDENHAGEN und J. DAHMLOS [1]) die Dielektrizitätskonstante der flüssigen Blausäure einer Neubestimmung unterzogen und hierbei die schon von früheren Forschern gefundenen hohen Werte im wesentlichen bestätigt hatten, war es von Interesse, auch das Dipolmoment der Blausäure zu bestimmen. Da nun F. MASKE [2]) eine Methode zur Messung der Dielektrizitätskonstanten von Dämpfen und ihrer Temperaturabhängigkeit ausgearbeitet und in einigen Fällen erprobt hatte, beschlossen wir gemeinsam, das Dipolmoment der Blausäure zu bestimmen.

Wir benutzen die Methode der Überlagerung von Hochfrequenzschwingungen nach E. PUNGS und E. PREUNER [3]). Da die Apparatur in früheren Arbeiten [4]) ausführlich beschrieben ist, sei hier nur der Messkondensator und die Methode des Beschickens mit Gas näher beschrieben. Der Kondensator hatte die Form des von H. RIEGGER [5]) angegebenen Modells. Die Platten bestanden aus Nickel und waren durch Diamanten voneinander isoliert. Der ganze Messkondensator war in Glas eingeschlossen und bestand somit aus Materialien, die von HCN-Dampf nicht angegriffen werden. Diese Bedingungen sind innezuhalten, da sonst, wie F. MASKE zuerst nachgewiesen und K. WOLF [6]) bestätigt hat, Störungen auftreten.

---

[1]) K. FREDENHAGEN u. J. DAHMLOS, Z. anorg. Ch. **189**, 77. 1929. [2]) F. MASKE, Physikal. Z. **28**, 533. 1927 und Greifswalder Dissertation 1924. [3]) E. PUNGS und E. PREUNER, Physikal. Z. **20**, 543. 1919. [4]) F. MASKE, loc. cit. F. KRÜGER und F. MASKE, Physikal. Z. **30**, 314. 1929. [5]) H. RIEGGER, Ann. Physik **59**, 755. 1919. [6]) K. WOLF, Ann. Physik **83**, 884. 1927.

Der in Fig. 1 dargestellte Kondensator ist vakuumdicht in Glas eingeschmolzen. Der Glasteil mit dem Kondensator befindet sich in einem elektrisch geheizten Ofen. Das Glasgefäss hat ein Ansatzrohr von etwa 1·5 cm Durchmesser und endet mit einem Quecksilberbarometer. Über dem Quecksilber befinden sich 2 cm³ flüssige Blausäure. Das Ansatzrohr mit dem Quecksilber und der Blausäure taucht in einen Thermostaten, dessen Temperatur zwischen 3° und 15° verändert wird. Durch die Temperatur des Thermostaten ist der Dampfdruck des in dem Messkondensator befindlichen Blausäuredampfes bestimmt. Die Messungen wurden, entsprechend den Temperaturen zwischen 3° und 15°, bei Drucken zwischen 23 und 50 cm ausgeführt.

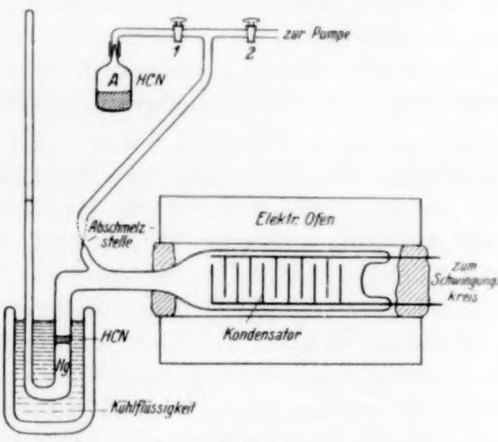


Fig. 1.

Der Kondensator ist für die Messungen auf Temperaturen zwischen 30° und 201° überhitzt. Eine Überhitzung ist notwendig, weil sich in gesättigten Dämpfen die Messungen nur unter besonderen Bedingungen ausführen lassen, worauf wir nochmals zurückkommen werden. Der Betrag der Überhitzung wurde zwischen 30° und 201° variiert, weil für die Berechnung des Dipolmoments die Dielektrizitätskonstante in einem grösseren Temperaturintervall gemessen werden muss.

Die Füllung mit Blausäure wurde in folgender Weise ausgeführt: Eine Ampulle A (Fig. 1), die wasserfreie Blausäure von der Firma C. A. F. Kahlbaum enthielt, war durch eine Glasrohrleitung sowohl mit dem Kondensatorgefäss, als auch mit einer Diffusionspumpe verbunden. Zunächst wurde der Hahn 1 geschlossen und der erwärmte Kondensator völlig evakuiert. Sodann wurde die Ampulle A durch

eine Kältemischung bei -80° eingefroren und der Hahn 1 geöffnet. Die abgepumpten Blausäuregase wurden in einem mit Natronkalk gefüllten Rohr absorbiert. Ein solches Absorptionsrohr musste eingeschaltet werden, da die verdampfende Menge an Blausäure bei der angewandten Abkühlung auf -80° noch so gross ist, dass die giftige Wirkung der abgesaugten Dämpfe sich schädlich bemerkbar macht. Nachdem alle fremden Gase aus der Ampulle abgesaugt waren, wurde der Hahn 2 geschlossen, die Blausäure auf Zimmertemperatur erwärmt und das Barometergefäss am Kondensator durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Nachdem hierdurch etwa 2 cm^3 Blausäure auf das Quecksilber überdestilliert waren, wurde der Hahn 1 geschlossen, Hahn 2 geöffnet und der Kondensator nochmals bis zum Dampfdruck der eingefrorenen Blausäure evakuiert. Dann wurde der Kondensator abgeschmolzen. Die überdestillierte Blausäure ist völlig rein und zeigt den von P. Perry und Porter[1]) angegebenen Dampfdruck.

Die Messungen wurden in der schon früher von F. Maske[2]) beschriebenen Weise ausgeführt. Mit einem zum Messkondensator parallel geschalteten Feinkondensator wurde die durch den Dampf geänderte Kapazität des Messkondensators kompensiert. Trägt man die Verschiebung des Feinkondensators als Funktion des Dampfdruckes auf, so kann nach erfolgter Eichung der Kondensatoren die Dielektrizitätskonstante bestimmt werden. Die Kondensatoren waren durch Vergleichen mit Normalkondensatoren geeicht. Die kleine Kapazität des Feinkondensators wurde durch Ersatzschaltungen gemessen. Wurde die Temperatur des Kondensatorraumes durch den elektrischen Ofen für eine neue Messreihe auf einen anderen Wert eingestellt, so war die Kapazitätsänderung bei gleichem Dampfdruckintervall entsprechend anders. In den vorliegenden Messungen ergab sich bei den relativ kleinen Druckänderungen von etwa 10 cm ein linearer Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Kapazitätsänderung.

Nach jeder Temperaturänderung der Kühlflüssigkeit wurde so lange gewartet, bis sich der endgültige Druck im Kondensatorraum eingestellt hatte. Der Schwebungston stellt indirekt ein gegen Druckschwankungen sehr empfindliches Manometer dar, und es wurde erst mit der Messung begonnen, wenn sich die Schwebungsfrequenz nicht mehr änderte. Die Frequenz der Schwingungskreise wurde durch die

[1]) P. Perry und Porter, J. Am. chem. Soc. **48**, 299. 1929. [2]) F. Maske, Physikal. Z. **28**, 533. 1927.

spezielle Schaltung, wie sie von F. Maske[1]) angegeben ist, konstant gehalten. Die Resultate der Messungen sind in der Fig. 2 wiedergegeben. Als Abszisse ist die Dampfdruckänderung Δp in Zentimetern angegeben, als Ordinate die Verschiebung des Feinkondensators in willkürlichen Einheiten. Jede dieser Kurven ist durch eine Reihe von Messpunkten bestimmt, die sich sehr genau einer Geraden anpassen. Die Kurven für die Temperatur 30° sind zweimal, für 72° dreimal

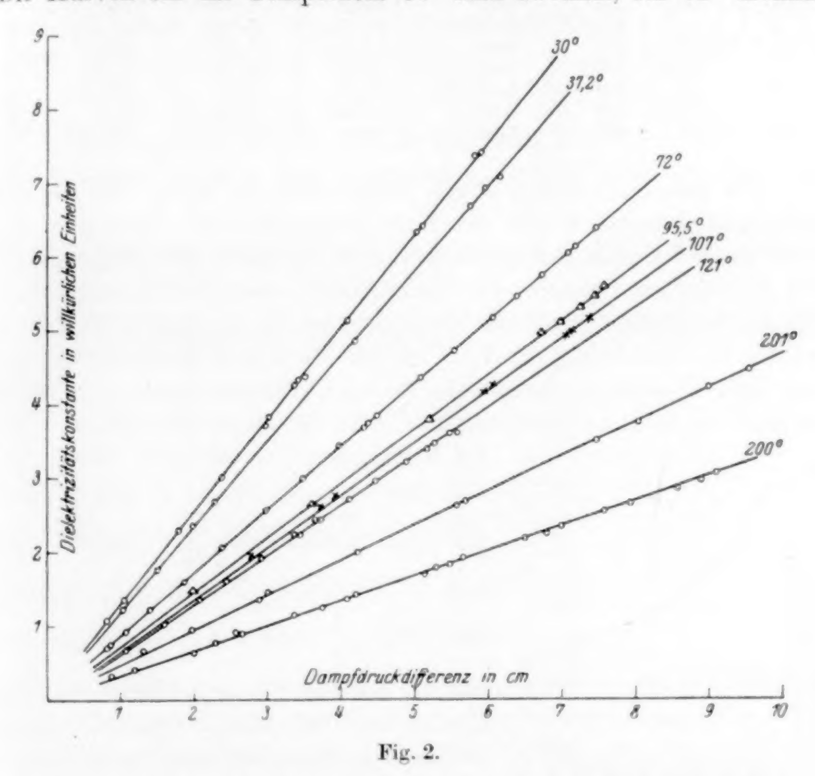


Fig. 2.

gemessen, und zwar wurden diese Messreihen wiederholt, nachdem inzwischen der Kondensatorraum bis auf die angewandte höchste Temperatur von 201° erhitzt worden war. Blieben die Werte ungeändert, so war dies zugleich ein Zeichen dafür, dass die Blausäure durch die Überhitzung nicht verändert wurde. Bei einer Messreihe wurde der Kondensatorraum auf 315° erhitzt, und nach Abkühlung auf 200° wiederum eine Messung ausgeführt. Die hierbei erhaltenen Werte

[1]) F. Maske, Physikal. Z. **30**, 197. 1929.

schliessen sich den vorher erhaltenen nicht mehr an, weshalb eine Neufüllung des Kondensators vorgenommen wurde.

Tabelle 1.

Nr. der Messung	t^0	T^0	Δl bei 7·6 cm Δp	$(\varepsilon_T - 1)\cdot 10^2$	$(\varepsilon_0 - 1)\cdot 10^2$	$\frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}\cdot\frac{M}{\varrho}$	$\frac{1}{T}\cdot 10^5$
1 und 2	30	303	9·50	1·432	1·590	118·7	330
3	37·2	310·2	8·70	1·312	1·492	111·3	321·4
4, 5 und 6	72	345	6·40	0·965	1·218	91·0	290·2
7	95·5	368·5	5·55	0·837	1·126	84·2	271·5
8	107	380	5·25	0·792	1·101	82·2	263·2
9	121	394	4·90	0·739	1·068	79·7	253·5
10	201	474	3·50	0·528	0·918	68·6	211·1

Aus den Kurven der Fig. 2 lassen sich die Werte für die Dielektrizitätskonstante und die Molekularpolarisation berechnen. In der Tabelle 1 sind in der ersten bzw. zweiten Spalte die Temperaturen des überhitzten Dampfes in Celsiusgraden bzw. Kelvin angegeben. Die dritte Spalte enthält die Verschiebung Δl des Feinkondensators bei der Druckerniedrigung $\Delta p = 7{\cdot}6$ cm. Die vierte Spalte enthält die aus dem Eichfaktor berechnete Dielektrizitätskonstante für 76 cm Druck. Die fünfte Spalte enthält die für die Dielektrizitätskonstante bei Normaldichte errechneten Werte, also das Produkt aus Spalte 4 multipliziert mit dem zugehörigen $\frac{T}{273}$. Spalte 6 enthält die Molekularpolarisation P_0, Spalte 7 die Werte $\frac{1}{T}\cdot 10^5$. Bei diesen Berechnungen ist der Blausäuredampf wie ein ideales Gas behandelt. Diese Annahme dürfte bei Temperaturen, welche über 100° liegen, gestattet sein, da einige von Fredenhagen und Dahmlos ausgeführte, sonst nicht veröffentlichte Dampfdichtemessungen für HCN bei 100° normale Werte ergaben. In der Fig. 3 sind die Dielektrizitätskonstanten in willkürlichen Einheiten als Funktion der Celsiusgrade dargestellt.

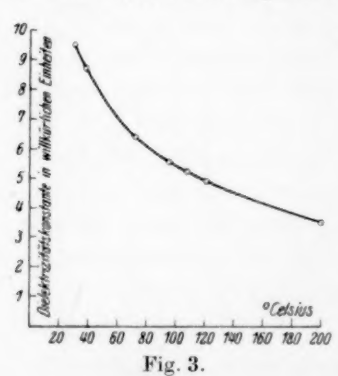


Fig. 3.

Trägt man nun die Molekularpolarisation P_0 als Funktion der reziproken Temperatur auf, so ergibt sich, wie die Fig. 4 zeigt, kein linearer Zusammenhang, wie man ihn nach der Debyeschen Theorie

erwarten sollte. Die bei tieferen Temperaturen vorhandenen Abweichungen sind wohl dadurch zu erklären, dass bei den in der Nähe des Kondensationspunkts liegenden Temperaturen von 30° und 37·2° geringe Adsorptionen an den Platten und dem Isolationsmaterial des Kondensators störend wirken. Zur Berechnung des Dipolmoments müssen also die bei den hinreichend hohen Temperaturen von 70° bis 201° ausgeführten Messungen benutzt werden. In diesem Bereich sind die gemessenen Werte durch die Formel von Debye

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

darstellbar, so dass aus ihr das Dipolmoment berechnet werden kann. Es bedeuten ε und ϱ Dielektrizitätskonstante und Dichte des Gases

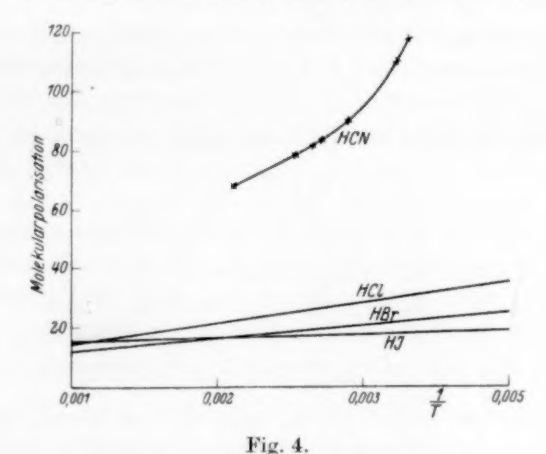


Fig. 4.

bei der Temperatur T, M das Molekulargewicht, α_0 die Polarisierbarkeit, N die Loschmidtsche Zahl und k die Boltzmannsche Konstante. Unter Einsetzung der entsprechenden Zahlenwerte berechnet sich hieraus

$$\mu = 2{\cdot}1 \cdot 10^{-18} \text{ elektrostat. Einh.}$$

Nach Abschluss unserer Messungen veröffentlichte O. Werner[1]) eine Arbeit über das Dipolmoment der Cyanwasserstoffsäure und einiger Nitrile, in der er für das Moment der HCN-Molekel den Wert $2{\cdot}6 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. angibt. Der Unterschied gegenüber der von uns gefundenen Grösse des Moments ist stärker, als man nach den Versuchsfehlern erwarten sollte. Assoziationen der Blausäure-

[1]) O. Werner, Z. physikal. Ch. (B) 4, 371. 1929.

moleküle können nicht die Ursache der Verschiedenheit sein, da nach WERNER, der die Konzentrationsabhängigkeit der Molekularpolarisation gelöster Blausäure bestimmte (Lösungsmittel Benzol), mit steigender Konzentration die Polarisation des Gelösten abnimmt, was auf eine Verminderung des Moments bei Assoziation hindeutet. Dagegen besteht vielleicht die Möglichkeit, dass die von O. WERNER nach Extrapolation des Brechungskoeffizienten bis ins langwellige Ultrarot berechnete Polarisierbarkeit α_0 mit einem grösseren Fehler behaftet ist.

Das Dipolmoment der Blausäure ist grösser als das der Halogenwasserstoffe, die von C. T. ZAHN[1]) bestimmt worden sind. Auch ist das Moment grösser als das des Wassers, das von J. W. WILLIAMS[2]) und R. LANGER und O. STEIGER[3]) zu etwa $1{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$ bestimmt worden ist.

Zur Berechnung des Dipolmoments von stark polaren Substanzen kann nach einer zuerst von L. LANGE[4]) angegebenen Methode auch der optische Brechungsexponent benutzt werden, ohne dass der Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstante bekannt ist. Nach der Formel

$$\mu = m \sqrt{(P - P_0)T},$$

wo m die Konstante $0{\cdot}0127 \cdot 10^{-18}$, P die Molekularpolarisation bei einer bestimmten Temperatur und P_0 die Molekularrefraktion bedeutet, ergibt sich unter Benutzung des Brechungsexponenten $n = 1{\cdot}000438$ ein $\mu = 2{\cdot}05 \cdot 10^{-18}$. Dieser als Näherung zu betrachtende Wert stimmt mit dem oben berechneten befriedigend überein.

[1]) C. T. ZAHN, Physic. Rev. **27**, 455. 1926. [2]) J. W. WILLIAMS, Physikal. Z. **29**, 204. 1928. [3]) R. LANGER und O. STEIGER, Helv. phys. Acta **1**, 369. 1928. [4]) L. LANGE, Z. Physik **33**, 169. 1925.

Greifswald, Physikal.-chem. bzw. Physikal. Institut der Universität.

Röntgenographische Untersuchungen im System Schwefel—Selen.

I. Die rhombischen Mischkristalle aus Schwefel und Selen.

Von

F. Halla und F. X. Bosch.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 7. 30.)

Die genannten Mischkristalle enthalten den Schwefel in aktivierter Form. Es wird röntgenographisch untersucht, ob auch der gittermässige Aufbau auf diese Tatsache hinweist.

Während die Zustandsdiagramme von Systemen mit metallischen Komponenten wegen ihres technischen Interesses auch auf röntgenographischem Wege eingehend untersucht worden sind, gilt dies nicht in gleichem Masse von den Systemen mit nicht-metallischen Komponenten. Wir haben daher die Untersuchung des binären Systemes Schwefel—Selen in Angriff genommen, weil dieses infolge der Kompliziertheit seines Phasendiagramms und der Mannigfaltigkeit der dabei auftretenden Verhältnisse interessante Einblicke erwarten liess. Der erste Teil der Untersuchung, der aus den weiter unten zu erörternden Gründen als vorläufige Mitteilung aufzufassen ist, befasst sich mit den rhombischen Mischkristallen (MK) beider Elemente.

Sie sind von älteren Autoren[1])[2]) bereits beschrieben worden, ohne dass jedoch diese Untersuchungen besondere Klarheit gebracht hätten. Nach Ringer[3]) sind beide Elemente im Schmelzfluss in allen Verhältnissen mischbar; sobald der *Se*-Gehalt der Schmelze 10% überschreitet, ist diese schwer zum Kristallisieren zu bringen, was wohl damit zusammenhängt, dass bei gewöhnlicher Temperatur (25° C) nur MK bis 10% *Se* existenzfähig sind. Die zur Untersuchung verwendeten MK wurden hergestellt aus Lösungen von *S* und *Se* in Schwefelkohlenstoff, die in der Wärme an beiden Komponenten oder einer derselben gesättigt waren, beim darauffolgenden Abkühlen einen Teil des gelösten Stoffes abgeschieden hatten und nun durch freiwilliges Verdampfen das Lösungsmittel allmählich abgaben. Es

---

[1]) G. Rathke, Lieb. Ann. **152**, 188. 1869. [2]) G. vom Rath und v. Bettendorf, Pogg. Ann. **139**, 329. 1870. [3]) G. Ringer, Z. anorg. Ch. **32**, 183. 1902.

schieden sich dabei MK-Fraktionen ab, die allmählich an *Se* ärmer wurden (Angaben über die Art der Herstellung vgl. in Tabelle 2). Ihre Zusammensetzung war nicht vollkommen einheitlich. Sie wurden daher möglichst nach ihrem spez. Gewicht ausgesondert, das nach der Schwebemethode (wässerige Lösung von borwolframsaurem Cadmium) bestimmt wurde. Die so definierten Kristalle wurden dann goniometrisch und röntgenographisch untersucht und analysiert. Letzteres geschah nach Aufschluss der Probe mit rauchender Salpetersäure im CARIUS-Rohr durch Reduktion der Selensäure mittels Hydrazinhydrat in schwach salzsaurer Lösung und Auswägen des gefällten Selens[1]).

Die rhombischen MK sind in ihrem Aussehen denen des rhombischen Schwefels sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch von ihnen durch den dunkleren, rötlichen bis bräunlichroten Farbton. Die Vermessung mit dem zweikreisigen Goniometer ergab dieselben Flächen wie beim rhombischen Schwefel (vgl. Tabelle 2). Die Abweichungen der Flächenwinkel von denen des reinen Schwefels übersteigen kaum die Fehlergrenze, immerhin konnten dort, wo gut ausgebildete Gegenflächen vorhanden waren, die Winkel innerhalb eines kleineren (in Tabelle 2 angegebenen) Fehlerbereichs sichergestellt werden.

Für die röntgenographische Untersuchung kam wegen der zahlreichen dicht benachbarten Interferenzen die Präzisionspulvermethode nicht in Betracht. Es wurden daher BRAGG-Aufnahmen in einer geeichten SEEMANN-Kamera vom effektiven Radius $r = 147 \cdot 9$ mm (1 mm $= 0 \cdot 3874^\circ$) angefertigt mit *Cu-K*-Strahlung, die von der Antikathode einer technischen Elektronen-(„Multix"-)Röhre stammte.

Die Untersuchung musste sich auf die (1 1 1)-Fläche beschränken, weil nur diese bei allen Proben gut ausgebildet war. Nur bei MK VI konnte zur Kontrolle die (0 0 1)-Fläche herangezogen werden. Die Kantenlängen des Elementarkörpers mussten daher mittels des goniometrischen Achsenverhältnisses berechnet werden. Dies bringt dort eine Unsicherheit mit sich, wo die röntgenographische Untersuchung nicht am gleichen Stück wie die goniometrische vorgenommen wird[2]); in unserem Falle kommt dieses Bedenken kaum in Betracht. Um die allein massgebenden BRAGG-Linien von den „inneren" Interferenzen unterscheiden zu können, wurden nötigenfalls Schwenk-

[1]) Den Aufschluss nach CARIUS hat auch J. T. BLAKE (Ind. eng. Chem. **22**, 745. 1930) verwendet, das *Se* jedoch massanalytisch nach NORRIS und FAY (Am. chem. J. **18**, 704. 1895. **23**, 119. 1900) bestimmt. [2]) Vgl. H. MARK und E. WIGNER, Z. physikal. Ch. **111**, 398, 406. 1924.

aufnahmen mit verschieden orientierter Drehachse angefertigt; beim Übereinanderlegen derselben sind die gemeinsamen BRAGG-Linien sofort erkennbar. Die mittels Zeiss-Komparators vermessenen Linienabstände in Millimeter von einem willkürlich gewählten Nullpunkt, $\theta - \theta_0$, sind in Spalte 2 der Tabelle 2 angegeben. Des leichteren Vergleichs halber ist dieser Nullpunkt so gewählt, dass einer bestimmten Linie (II β) in allen Diagrammen dieselbe Masszahl zukommt. Da die Lage des Primärpunkts bei Schwenkaufnahmen meist ungenügend definiert ist, wurde der Sinus des Glanzwinkels der ersten Ordnung nach der leicht verifizierbaren Formel

$$\sin^2 \theta_1 = \frac{1 - A^2}{m^2 + n^2 - 2\,A\,m\,n}, \qquad A = \cos(\theta_n - \theta_m) \tag{1}$$

berechnet, die zu ihrer Anwendung nur der Kenntnis von Glanzwinkeldifferenzen (Linienabständen) und der Kenntnis der Ordnungen m und n bedarf. Trifft letzteres nicht zu, so führt probeweises Einsetzen verschiedener Werte von m und n leicht zum Ziele, da — bei benachbarten Interferenzen — die Auswahl beschränkt ist. Eventuell lässt sich auch der ungefähre Glanzwinkel aus dem Abstand zusammengehöriger α- und β-Linien durch die analoge Formel

$$\sin^2 \theta_\alpha = \frac{1 - B^2}{1 + q^2 - 2\,B\,q}, \qquad B = \cos(\theta_\alpha - \theta_\beta), \qquad q = \frac{\lambda_\beta}{\lambda_\alpha} \tag{2}$$

berechnen, mit einer wegen des grösseren relativen Messfehlers geringeren Genauigkeit als nach Formel (1). Am besten eignen sich, falls das α_1, α_2-Dublett durch Überexposition verwaschen ist, die β-Linien wegen ihrer Schärfe zur Auswertung nach Formel (1).

Für die Tabelle 1 sind aus den Linienabständen der geklammerten Linien die Glanzwinkel aller Linien berechnet worden. Werden die Messwerte der übrigen Linien auf diese beiden Werte normiert, so ist ein Vergleich der gefundenen und berechneten Werte möglich; er zeigt, dass die Differenz den Messfehler von 0·1 mm = 0·04° nicht übersteigt. Eine Verzerrung des Films durch das Entwickeln kommt also innerhalb dieser Fehlergrenze nicht in Frage.

Wie man sieht, steigt der Netzebenenabstand d_{111} mit dem *Se*-Gehalt. Der Anstieg beim Übergang von MK IV zu MK V ist etwas zu hoch. Es dürfte dies auf einen Analysenfehler bzw. auf eine unrichtige Zuordnung der Dichten und Analysenwerte zurückzuführen sein, die nicht mehr kontrolliert werden konnte, da die Probe nicht mehr verfügbar war. Dieselbe Diskrepanz zeigt sich auch in der Ab-

Tabelle 1.

Schwenkaufnahmen nach (1 1 1) an rhombischem Schwefel und dessen MK mit Selen.

Substanz . . .	S rhombisch			MK VI			MK IV			MK V		
Proz. *Se* . . .	0			2·3 interpol.			7·04 ± 0·02			7·22		
Bezeichnung d. Aufnahme	*SA* 268			*SA* 284			*SA* 285			*SA* 280		
Interferenz	$\theta - \theta_0$ in mm	θ^0_{ber}	θ^0_{gef}	$\theta - \theta_0$ in mm	θ^0_{ber}	θ^0_{gef}	$\theta - \theta_0$ in mm	θ^0_{ber}	θ^0_{gef}	$\theta - \theta_0$ in mm	θ^0_{ber}	θ^0_{gef}
I β	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0·61	(5·075	5·075)
I α_1, α_2	—	—	—	1·91	5·683	5·697	—	—	—	2·02	5·625	5·622
II β	13·74	(10·333	10·333)	13·74	(10·297	10·297)	13·74	(10·287	10·287)	13·74	10·190	10·162
II α_1, α_2	16·67$_5$	11·465	11·472	16·63	11·423	11·417	16·59	11·411	11·391	16·56	11·282	11·254
III β	27·45	15·610	15·646	27·27	15·553	15.538	27·25	15·537	15·521	27·16	15·389	15·361
III α_1	31·84	17·324	17·347	31·54	17·260	17·191	31·69	17·261	17·251	31·54	17·085	17·057
III α_2	31·96	17·330	17·370	31·76	17·305	17·305				31·65	17·128	17·100
IV β	41·34	(21·026	21·027)	41·21	(20·945	20·939)	41·20	(20·925	20·925)	41·00	(20·716	20·723)
IV α_1	47·63	23·425	23·464	47·26	23·303	23·282	47·24	23·278	23·165	47·07	23·102	23·074
IV α_2				47·41	23·367	23·341	47·38	23·340	23·319	47·24	23·168	23·140
d_{111}	7·744 7·740 (MARK u. WIGNER, loc. cit.)			7·772 ± 0·005			7·780 ± 0·003			7·839 ± 0·015 Å		

Schwenkaufnahme *SA* 289 nach (0 0 1) von MK VI.

Interferenz	$\theta - \theta_0$ in mm	θ^0_{ber}	θ^0_{gef}
VIII β	0·00	(13·017	13·017)
VIII α_1	3·58	14·415	14·404
VIII α_2	3·68	14·467	14·443
XVI β	35·45	(26·742	26·751)
XVI α_1	43·47	26·863	29·857
XVI α_2	43·00	29·965	29·907
$c =$	24·699 ± 0·009 Å		

hängigkeit der reziproken Dichte $\frac{1}{\varrho}$ vom Prozentgehalt an *Se*, *p*. Wir haben uns daher bei den folgenden Überlegungen der in Fig. 1 dargestellten ausgeglichenen Kurve bedient. Wären die Atomvolumina der MK additiv aus denen der Komponenten zusammenzusetzen, so müsste die Kurve in Fig. 1 einen geradlinigen Verlauf zeigen:

$$\frac{p}{\varrho_{Se}} + \frac{100-p}{\varrho_S} = \frac{p}{\varrho}. \quad (3)$$

Dies ist offenkundig nicht der Fall. Daher kann das Atomvolum des unstabilen rhombischen *Se* nicht berechnet werden. Ein Schätzungswert ergibt sich daraus, dass

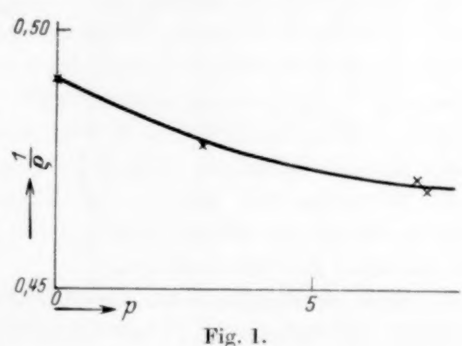


Fig. 1.

Tabelle 2.

Substanz . . .	*S* rhombisch	MK VI	MK VIII	MK IV	MK V
Herstellung .	aus CS_2 umkristallisiert	Endfraktion nach MK IV	wie MK VI	ausLösung heisst gesättigt mit *Se* und *S*	ausLösung heisst gesättigt mit *Se*, ungesättigt an *S*
Proz. *Se* . . .	0	(2, 3 interpol.)	2·91 ± 0·01	7·04 ± 0·02	7·22
At-Proz. *Se* .	0	0·94	1·20	2·97	3·05
ϱ (Dichte) . .	2·037 [1]	2·074 (27° C)	2.091 ± 0·001 (17° C)	2·120$_5$ ± 0·0005 (24·5 C)	2·1305 ± 0·005 (24·5° C)
Auftretende Flächen	vgl. [1]	(0 0 1), {1 1 1}	{1 1 1}	{1 1 1}, {1 1 3}, (0 0 1), (0 1 1)	{1 1 1}, (0 0 1)
∢ $(111):(1\bar{1}1)$	73° 26′	—	73° 12′	73° 18′	73° 15′
$(111):(11\bar{1})$	36° 40′	—	37° ± 0′	36° 55′ ± 1′	—
$(111):(\bar{1}11)$	95° 0·5′	—	—	95° 11′	—
$(11\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}1)$	84° 59′	—	85° 19′ ± 3′	—	85° 31′ (?)
a : b : c . . .	0·8108 : 1 : 1·9005 [1] 0·820 : 1 : 1·900 [2]	—	—	0·8078 : 1 : 1·8973	—
d_{111}	7·744	7·772 ± 0·005	—	7·780 ± 0·003	7·839 ± 0·015 Å
$C_{\text{kristallogr.}}$ . .	24·62	—	—	24·75	—
$C_{\text{röntgenogr.}}$.	24·56 [2]	24·699 ± 0·009	—	—	—
FEIGL-Reaktion	sehr schwach	deutlich	deutlich	deutlich	deutlich

[1]) Nach P. GROTH, Chemische Kristallographie I, S. 26. Wilhelm Engelmann, Leipzig 1906. [2]) MARK und WIGNER, loc. cit., S. 406.

die Dichte des monoklinen Schwefels (1·96) um 4% kleiner ist, als die des rhombischen. Nimmt man für den Übergang des monoklinen *Se* in rhombisches den gleichen Zuwachs an, so ergibt sich für letzteres $\varrho_{Se} = 4{\cdot}68$; dass sich für MK IV nach Formel (3) derselbe Wert ergibt, ist — solange genauere Daten nicht zur Verfügung stehen — wohl nur als zufällig zu werten.

Der Zuwachs beim Übergang von reinem *S* zu MK IV beträgt für d_{111} laut Tabelle 2 0·46%, für c 0·52%. Das bedeutet innerhalb unserer Fehlergrenzen proportionale Vergrösserung (aller) Längendimensionen; der MK besitzt daher statistische Verteilung der Atome der Komponenten; da auch beim (monoklinen) *Se* — wie beim *S* — die Bausteine Se_8- bzw. Se_{16}-Molekeln sind[1]), ist anzunehmen, dass ganze Bausteine ersetzt sind und der Ersatz nicht atomweise innerhalb eines Bausteins erfolgt.

Für die Grösse des Atomradius des *Se* lässt sich aus unseren Daten ein Anhaltspunkt auf folgende Weise gewinnen:

Nehmen wir an, dass im Volumen des Elementarkörpers des MK (V), wie in dem des reinen Schwefels (V_0) 128 Atome vorhanden sind, so ergibt sich aus der BRAGGschen Formel:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{A}{\varrho} : \frac{A_0}{\varrho_0} = \frac{\varrho_0}{\varrho} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{A_0}{A} - 1\right)\frac{p}{100}} = \frac{\varrho_0}{\varrho} \cdot \frac{1}{1 - 0{\cdot}5952\,p}. \qquad (4)$$

Dieses Volumenverhältnis der Elementarkörper können wir vergleichen mit dem aus den röntgenographischen Daten auf Grund obiger Überlegung berechneten:

$$\left[\frac{V}{V_0}\right]_r = \left(\frac{d_{111}^{MK}}{d_{111}^{0}}\right)^3. \qquad (5)$$

Dies ist in der Tabelle 3 an Hand der ausgeglichenen Werte von Fig. 1 durchgeführt.

Während also das nach der BRAGGschen Formel (4) berechnete Volumenverhältnis konstant ist, steigt das röntgenographische [Formel (5)] stetig. Nun ist es bekannt, dass die röntgenographisch ermittelten Dichten aus verschiedenen Gründen von den direkt ermittelten abweichen können[2]). Unsere Daten sind nicht ausreichend, um zu entscheiden, ob einer dieser Gründe vorliegt oder ob unsere ausgeglichene Kurve (Fig. 1) die Abhängigkeit zwischen ϱ und p nicht

[1]) Nach einer im Gang befindlichen Untersuchung. [2]) N. H. KOLKMEIJER, Trans. Farad. Soc. **25**, 392. 1929.

Tabelle 3.

	S (rhomb.)	MK VI	MK IV	MK V
p	0	2·01	5·9	7·8
$\frac{1}{\varrho}$	0·491	0·482	0·472	0·470
$\frac{V}{V_0}$	1·000	0·996	0·996$_5$	1·004 n. Formel (4)
$\frac{V}{V_0}$	1·000	1·011	1·014	1·037 n. Formel (5)
$\frac{V}{V_0}$	—	—	1·015	— goniometr.[1])
$\frac{r_1}{r_0}$	1·000	1·040	1·237	1·474
$\frac{r_1}{r_0}$	—	1·013	1·073	1·138

mit hinreichender Genauigkeit wiedergibt. Es könnte jedoch auch die Möglichkeit ins Auge gefasst werden, dass der Inhalt des Elementarkörpers doch nicht vollständig konstant ist. Um dies zu entscheiden, werden wir die Untersuchung mit verfeinerten Mitteln wiederholen.

Machen wir die naheliegende Annahme, dass in unseren (selenarmen) MK das Volumen der Wirkungssphäre des *S*-Atoms (v_0) dasselbe geblieben ist wie im reinen *S*, so können wir aus dem röntgenographischen Verhältnis $\frac{V}{V_0}$ — wieder unter Annahme konstanter Atomzahl im Elementarkörper — nach der Beziehung

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{100\frac{V}{V_0} - 100 + p}{p}$$

das Verhältnis des Volumens der Wirkungssphäre des Selens v_1 zu dem des Schwefels und damit auch das Verhältnis der Atomradien berechnen. Die Werte für $\frac{r_1}{r_0}$ sind nicht konstant, liegen aber bei den höheren *Se*-Gehalten dem Radienverhältnis $\frac{r_1}{r_0} = \frac{1·13}{1·04} = 1·09$ nach V. M. Goldschmidt[2]) nahe.

Die Inkonstanz des Wirkungsradius würde bedeuten, dass die Atome sich bei der MK-Bildung nicht indifferent verhalten, sondern deformiert werden, eine Erscheinung, die sich auch im chemischen

[1]) Entsprechend dem ersten Wert für *c* in Tabelle 2. [2]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VII, S. 21, 22. 1926.

Verhalten ausdrücken muss. Dies ergibt sich z. B. aus der Tatsache, dass mit der MK-Bildung eine Änderung in der Feinstruktur der K-Absorptionskante einhergeht[1]), sowie aus der Beobachtung, dass die Aktivierung von Fe, Co und Ni nur durch solche Oxyde erfolgt, die MK mit dem betreffenden Metall bilden[2]) usw. Ganz in dieser Linie liegt es, dass unsere MK mit dem Feiglschen Reagens für den Nachweis gebundenen Schwefels[3]) Stickstoffentwicklung zeigen. Zwar tun dies in sehr geringem Mass auch die reinen Komponenten, möglicherweise aber nur infolge oberflächlicher Verunreinigung oder eines geringen Gehalts an CS_2. Jedenfalls ist die Aktivierung in den MK eine ganz ausgesprochene und unzweideutige. Wir haben das Ergebnis dieser bloss qualitativen Versuche in der Tabelle 2 vermerkt. Die gepulverten Proben waren, des gleichmässigeren Korns halber, vorher durch feine Müllergaze gesiebt worden.

Zusammenfassung.

1. An rhombischen MK aus S und Se in verschiedenem Mengenverhältnis wurden die Dichten, Flächenwinkel, Achsenverhältnisse und röntgenographisch die Netzebenenabstände der Fläche (1 1 1) bestimmt.

2. Letzterer wächst mit dem Gehalt an Se in gleicher Weise wie die übrigen linearen Dimensionen des Elementarkörpers. Die MK besitzen daher eine statistische Verteilung der Komponenten.

3. Die Schätzung des Atomradienverhältnisses von Se und S ergab einen mit den Angaben von V. M. Goldschmidt verträglichen Wert.

4. Die MK-Bildung ist mit Aktivierung des Schwefels verbunden.

Herrn Dozent F. Feigl sind wir für seinen anregenden Hinweis, dem Leiter unseres Instituts, Herrn Prof. E. Abel, für sein förderndes Interesse zu Dank verbunden.

---

[1]) Ben Kievit jr. und G. A. Lindsay, Physic. Rev. (2) **35**, 292. [2]) R. Schenck und H. Wesselkock, Z. anorg. Ch. **184**, 39. 1929. [3]) F. Feigl, Z. analyt. Ch. **74**, 369. 1928.

Wien, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Eine Bemerkung über die thermische Zersetzung des Stickoxyduls.

Von

C. N. Hinshelwood.

(Eingegangen am 9. 8. 30.)

Die Reaktionsordnung des thermischen Stickoxydulzerfalls wird diskutiert.

VOLMER und KUMMEROW[1]) berichteten neulich in dieser Zeitschrift über Versuche, woraus sie den Schluss zogen, dass die thermische Stickoxydulzersetzung keine bimolekulare Reaktion sei, sondern eine monomolekulare Reaktion, deren Geschwindigkeitskonstante schon bei gewöhnlichen Drucken wegen Mangel an aktivierender Stösse im Herabfallen begriffen ist. Ihre Versuche zeigen nämlich, dass bei Partialdrucken des Stickoxyduls im Gebiet von 10 bis 50 mm, die monomolekulare Konstante durch Fremdgaszusatz in derselben Weise wie bei solchen Reaktionen erhöht wird.

Gegen die Schlussfolgerung, dass bei ziemlich kleinen Drucken die Zersetzung annähernd nach erster Ordnung verläuft, ist kein Einwand zu machen. Sie steht auch nicht im Widerspruch mit den vor 6 Jahren ausgeführten Versuchen von HINSHELWOOD und BURK[2]), die nämlich eine lineare Beziehung zwischen der reziproken Halbzersetzungszeit und dem Drucke feststellten, was auf bimolekularen Reaktionsverlauf hindeutet, fanden jedoch, dass die dabei gewonnene gerade Linie keineswegs genau durch den Koordinatenursprung ging. Ähnliche Verhältnisse kommen auch bei der Acetaldehydzersetzung vor. Die bis zu unendlich kleinem Drucke extrapolierte Reaktionsgeschwindigkeit scheint einen endlichen Wert zu besitzen, was durch das Vorhandensein einer simultan verlaufenden Reaktion erster Ordnung zu erklären ist. Auch beim thermischen Ozonzerfall ist es bekannt, dass gleichzeitige Reaktionen erster und zweiter Ordnung stattfinden.

Bei diesem Zerfall sowie beim Acetaldehydzerfall überwiegen die bimolekularen Reaktionen, sobald der Druck einen ziemlich kleinen Wert überschreitet.

---

[1]) VOLMER und KUMMEROW, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 141. 1930. [2]) HINSHELWOOD und BURK, Pr. Roy. Soc. (A) **106**, 284. 1924.

Auch bei Stickoxydul glaube ich auf Grund der älteren Versuche und trotz aller störenden Faktoren behaupten zu dürfen, dass bei Drucken grösser als etwa 100 mm die Zersetzung wesentlich bimolekular verläuft. Es scheint im höchsten Grad wahrscheinlich zu sein, dass die interessanten Beobachtungen von VOLMER und KUMMEROW sich zwar auf eine Reaktion erster Ordnung beziehen, aber doch auf eine unabhängige simultane Reaktion, die bei höheren Drucken mehr und mehr in den Hintergrund treten muss.

Was die physikalische Natur dieser Reaktionen erster Ordnung, die die bimolekularen Zersetzungen begleiten, anbetrifft, so besteht wohl kein Zweifel darüber, dass der Ozonzerfall erster Ordnung eine Wandreaktion ist. Auch bei der Aldehydzersetzung konnten wir feststellen, dass die Störung durch Wandreaktion viel zu bedeutend ist, als dass man die bei kleinen Drucken stattfindende monomolekulare Reaktion für theoretisch wichtig zu halten berechtigt sein würde.

Beim Stickoxydulzerfall ist der Wandeinfluss geringer, und es ist sehr gut möglich, dass man es hier auch im Gebiet der kleineren Drucke mit einer homogenen Reaktion zu tun hat. Diese Frage ist eine heikle und muss augenblicklich dahingestellt bleiben.

Hier ist nur zu betonen, dass das simultane Vorhandensein von Reaktionen erster und zweiter Ordnung etwas ganz anderes ist, als eine Reaktion erster Ordnung mit abnehmender Konstante. Im ersten Falle überwiegt das bimolekulare Verhalten bei höheren und das monomolekulare Verhalten bei kleineren Drucken: im zweiten Falle ist die Sachlage gerade die umgekehrte.

Im ganzen genommen lassen die Tatsachen kaum einen Zweifel darüber aufkommen, dass die Stickoxydulzersetzung ein Beispiel des ersten Falles darbietet, und zwar derart, dass schon bei mässigen Drucken der bimolekulare Anteil der Gesamtreaktion die überwiegende Rolle spielt.

Oxford, 7. August 1930.

Vorläufige Mitteilung.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Überführungszahlen fester Körper.

Von

W. Jost und **H. Schweitzer.**

(Eingegangen am 3. 9. 30.)

Durch Beobachtung von Längenänderungen eines Versuchssystems aus *NaCl*-Zylindern bei Stromdurchgang wurden Überführungszahlen an *NaCl* bei höherer Temperatur bestimmt.

Die TUBANDTsche Methode[1]) zur Bestimmung der Überführungszahlen elektrolytisch leitender fester Körper, die darauf beruht, dass man nach Stromdurchgang durch ein aus einzelnen Zylindern bestehendes System die Gewichtsänderungen der einzelnen Zylinder ermittelt, kann in Fällen, wo die untersuchte Substanz bei der Versuchstemperatur stark rekristallisiert und die Substanzzylinder sich nicht mehr glatt voneinander trennen lassen, auf Schwierigkeiten führen bzw. ganz versagen, ebenso in Fällen, wo das Versuchssystem durch andere Vorgänge (Zersetzung, Sublimationsverluste) während des Versuchs stärkere Gewichtsänderungen erfährt.

Wir arbeiteten daher eine Methode aus, die diese Schwierigkeiten folgendermassen vermeidet. Die vom Stromdurchgang bewirkten Gewichtsänderungen rufen ja gleichzeitig eine Längenänderung der Zylinder hervor. Erfolgt diese über den ganzen Querschnitt gleichmässig, so kann man die Längenänderung an Stelle der Gewichtsänderung zur Messung heranziehen, was am leichtesten bei dem Anodenteil möglich ist. Längenänderungen durch Sublimationsverluste sind nicht zu befürchten, da eine Verdampfung nur an den freien Flächen merklich stattfinden wird. Der entscheidende Vorteil dieser Methode ist der, dass man Längenänderungen messen kann, ohne die Zylinder voneinander trennen zu müssen. Bei einem Stromdurchgang entsprechend einer abgeschiedenen Substanzmenge von etwa 1 Millimol hat man bei einem Zylinderquerschnitt von 1 cm^2 eine Längenänderung der Grössenordnung von zehntel Millimetern zu erwarten, so dass eine Messgenauigkeit von einigen Prozent zu erreichen sein muss. Dieser Fehler ist zwar wesentlich grösser als der der besten TUBANDTschen Messungen an Silber- und Bleihalogeniden[1]),

[1]) C. TUBANDT, Z. anorg. Ch. **115**, 105. 1920.

aber wiederum wesentlich kleiner als der der bisherigen Überführungsmessungen, z. B. an Steinsalz, bei dem ebenso wie bei den anderen Alkalihalogeniden die Beibringung exakter Überführungszahlen besonders erwünscht ist. Zu einer Entscheidung über die Deutung des Temperatur-Leitfähigkeitsverlaufs der Alkalihalogenide ist diese Messgenauigkeit jedenfalls vollkommen ausreichend.

Praktisch verfuhren wir so: Zwischen Anodenzylinder und den auf ihn kathodenseitig folgenden Zylinder wurde ein dünner Quarzfaden als Marke eingeklemmt. An der Anode war ein gebogener Platindraht angeschweisst, der dem Quarzfaden gegenüber in einer Spitze endete, so dass man beide Spitzen beobachten und ihre gegenseitige Verschiebung während des Versuchs mit einem Mikroskop mit Okularskala messen konnte.

Zur Prüfung der Methode untersuchten wir zunächst α-Jodsilber. Mit einer Abweichung von 10% erhielten wir die Überführungszahl 1 für das Kation. Der Fehler von 10% ist dadurch bedingt, dass das plastische Jodsilber, zum Versuch in eine Presse eingespannt, schon ohne Stromdurchgang eine gewisse Längenänderung erfährt. Diese Fehlerquelle kam aber bei dem weiter von uns untersuchten Steinsalz innerhalb der bisher erreichten Messgenauigkeit nicht in Frage, wie durch vielfache Kontrollen festgestellt wurde. An Steinsalz erhielten wir bei höheren Temperaturen bisher folgende Werte: 560° $n_{Na} = 0{\cdot}85$; 600° $n_{Na} = 0{\cdot}45$ (Mittel aus drei wenig differierenden Messungen); 650° $n_{Na} = 0{\cdot}35$[1]). Die erreichte Messgenauigkeit lässt sich noch nicht sicher abschätzen; jedenfalls war die Längenänderung auf etwa 20% genau messbar und dürfte mit einer verbesserten Apparatur noch wesentlich genauer zu erhalten sein. Einzelheiten der Messanordnung sollen mitgeteilt werden, sowie Versuche mit einer verbesserten Apparatur vorliegen.

Herrn Professor Braune danken wir für sein Interesse an der Arbeit sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln; der Notgemeinschaft dankt der eine von uns für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

[1]) Die Messungen sind mit der Deutung, die Phipps, v. Hevesy und Joffé der Temperaturleitfähigkeitskurve gegeben haben, gut verträglich. Vgl. auch die Messungen von T. E. Phipps und R. T. Leslie, J. Am. chem. Soc. **50**, 2412. 1928 und A. Joffé, Z. Physik **62**, 730. 1930.

Hannover, Institut für physikalische Chemie der technischen Hochschule.